This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

P. ALÉXÉYEFF

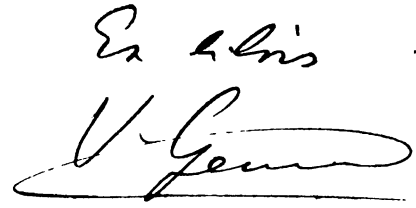
MÉTHODES DE TRANSFORMATION DES COMBINAISONS ORGANIQUES

Chem 478.91

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY



METHODES DE TRANSFORMATION

DES

COMBINAISONS ORGANIQUES

P. ALÉXÉYEFF
Professeur de chimie à l'Université de Kieff (Russie)

MÉTHODES DE TRANSFORMATION

DES

COMBINAISONS ORGANIQUES

TRADUIT DU RUSSE PAR

GEORGES DARZENS
Licencié ès sciences, ancien élève de l'École polytechnique.

ET

LÉON LEFÈVRE
Ingénieur,
Préparateur à l'École polytechnique.

INTRODUCTION

PAR

ED. GRIMAUX
Professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
120, Boulevard Saint-Germain, 120

1891

Chem 478.91

V

HARVARD COLLEGE
JUN 14 1923
LIBRARY
DEGRAND FUND

INTRODUCTION

Si l'on jette un coup d'œil sur l'histoire des classifications en chimie organique, on voit qu'un long temps s'écoula avant que les corps fussent réunis en raison de leurs propriétés fonctionnelles. Tout d'abord les recherches de Scheele, qui isola les acides tartrique, malique, oxalique, citrique, gallique, etc., donnèrent naissance à la classe des acides ; puis la découverte de la morphine par Sertuerner fit connaître la classe des alcaloïdes ou bases salifiables. Les éthers, les alcools, les amides et les bases salifiables étaient les seuls groupes de corps réunis par leurs analogies que l'on connût en 1835.

La plupart des composés organiques étaient alors classés en vertu de leur communauté d'apparence physique ; si pour les uns, comme les corps gras, il y avait réellement une fonction chimique semblable, d'autres au contraire formaient les assemblages les plus disparates ; tel était le groupe des essences ou huiles volatiles.

Le vigoureux élan donné par Gerhardt et Laurent à la chimie organique, l'unité qu'ils apportèrent dans les formules

en rapportant celles-ci à un même volume de vapeur, suscitèrent des travaux nombreux, d'où sortit la doctrine de la valence des atomes de Kekulé et Couper, et par suite les formules dites de constitution par lesquelles les chimistes s'efforcèrent de représenter autant que possible la structure chimique des corps. Ces formules permirent immédiatement de mettre en évidence les éléments ou les groupes d'éléments qui impriment à un corps sa fonction chimique, et qui constituent ce qu'on appelle aujourd'hui les éléments ou groupes fonctionnels : ainsi on reconnut que le groupement OH, l'oxhydrile, introduit dans un hydrocarbure non cyclique, caractérise la fonction *alcool;* que l'atome de chlore, de brome ou d'iode est l'élément fonctionnel d'un éther haloïde ; que le groupement AzH^2, résidu de l'ammoniaque, imprime à un hydrocarbure la fonction d'amine primaire ; le groupe CO^2H, celle d'acide, etc.

Les groupements fonctionnels étant déterminés par la connaissance de la structure chimique du corps, on peut, en modifiant la nature de ces groupements par l'action de réactifs appropriés, arriver à de nouveaux corps de fonctions nouvelles ; tout l'art de prévoir les transformations et de les réaliser en chimie organique consiste donc dans l'art de choisir les réactifs et de déterminer les conditions dans lesquelles on doit les mettre en œuvre. S'il n'y avait qu'un petit nombre de fonctions et de réactifs, les procédés généraux de transformation des groupements fonctionnels pourraient être résumés en quelques pages ; mais il n'en est pas ainsi : non seulement on connaît aujourd'hui un grand nombre de fonctions chimiques, mais encore il existe des corps à fonctions multiples dans lesquels la présence d'un groupement fonctionnel com-

plique ou empêche le mode d'être d'un réactif sur un autre groupement fonctionnel.

Les procédés généraux employés pour les transformations de ces groupes sont donc aujourd'hui très nombreux, et le chimiste est souvent embarrassé, un cas étant donné, de se rappeler quelles réactions ont été utilisées par d'autres chimistes dans des cas semblables ; il est souvent obligé de se livrer à de longues et minutieuses recherches dans les mémoires chimiques.

Un livre clair, concis, qui réunirait les procédés divers par lesquels on modifie les groupements fonctionnels serait donc appelé à rendre de grands services aux chimistes occupés de recherches originales ; c'est ce livre que vient d'écrire en langue russe M. Aléxéyeff, professeur à l'Université de Kieff, sous le titre de : *Méthodes de transformation des combinaisons organiques*. Un tel ouvrage manquait à notre littérature chimique ; aussi ai-je engagé MM. Darzens et Lefèvre à en entreprendre la traduction. J'en ai relu les épreuves, qui ont été également revues par M. Aléxéyeff.

Dans le livre de M. Aléxéyeff, aucune réaction n'est oubliée ; malgré son petit volume, il est complet. Il me semble appelé à recevoir un accueil favorable de la part des chimistes qui se livrent aux travaux du laboratoire dans l'intention d'augmenter nos connaissances en chimie organique.

ÉDOUARD GRIMAUX.

1er novembre 1890.

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Dans un cours de chimie organique, les différentes méthodes de transformation des combinaisons se trouvent nécessairement éparses. C'est cette considération qui m'a déterminé à les réunir dans un cours spécial que j'ai professé pendant l'année 1888 à l'Université de Saint-Vladimir. Ce cours, à peine modifié, est le présent ouvrage.

Ma tâche a été considérablement allégée par l'existence dans la littérature chimique de l'excellent et savant ouvrage de M. Beilstein : *Handbuch der organischen Chemie*, ainsi que par celui de M. Lelman : *Principien der organischen Synthese.*

Mais maintenant que l'impression de ce livre est terminée, je reconnais qu'il est loin de répondre au desideratum cherché : exposer tout ce qui est nécessaire, rien que ce qui est nécessaire, et de la manière répondant le mieux au but que, selon Aristote, tout bon livre doit se proposer.

Je serais heureux que l'on m'indiquât de toutes parts les lacunes et les défauts de ce livre, car ces nouvelles indications seraient d'un précieux secours pour ceux qui, après moi, voudraient entreprendre un semblable travail.

Je n'ai donné d'indications bibliographiques que dans des cas importants. Il m'a paru cependant utile de citer les titres et les principaux résultats (se rapportant aux questions de méthodes) de quelques dissertations russes qui, à mon avis, ont considérable-

ment enrichi la littérature chimique ; on peut les trouver, à partir de l'année 1869, dans le *Journal de la Société physico-chimique russe.*

Ce livre paraît comme le complément de ma chimie organique, et j'y renvoie souvent le lecteur.

Je considère comme un devoir de remercier la Faculté de physique et de mathématiques de l'Université de Saint-Vladimir, à Kieff, qui m'a procuré les subsides nécessaires pour la publication de cet ouvrage.

P. ALÉXÉYEFF.

1er juin 1889.

M. Aléxéyeff, dans sa préface, présente son ouvrage comme le complément de sa chimie organique, à laquelle, dit-il, il renvoie souvent. Mais la plupart de ces renvois n'ayant trait qu'à la définition des fonctions et des corps, ou à leur préparation, il n'en a pas été tenu compte, ce livre s'adressant aux personnes déjà au courant de la science chimique. On a d'ailleurs eu soin d'intercaler dans la traduction, les renvois dont le but était de compléter certains passages par des exemples ou des explications supplémentaires.

(*Note des Traducteurs.*)

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CHAPITRE I. — Oxydations, 1.

§ I. — *Oxydation directe :* I. Oxydation avec conservation du nombre des atomes de carbone dans la molécule, 1. — II. Oxydation avec rupture de la molécule, 14.

§ II. — *Oxydation indirecte :* I. Remplacement d'un halogène par le groupe OH, 20. — II. Oxydation par l'intermédiaire des dérivés de l'ammoniaque (AzH^3). — Remplacement de AzH^2 par OH, 25. — Remplacement de $>Az.OH$ par O, 28. — Remplacement de $>AzH$ par O, 28. — III. Changement du groupe $SO^2.OH$ en OH, 29. — Changement de S en O.

CHAPITRE II. — Réductions, 32.

I. Remplacement de OH, d'un radical, d'un élément ou groupe quelconque par l'hydrogène. — Remplacement de l'oxhydrile OH par l'hydrogène H, 32. — Réduction des acides, 32; des aldéhydes, 33; des cétones et des quinones, 34; des alcools, 36. — Remplacement des halogènes par l'hydrogène, 37. — Remplacement de CAz, AzO^2, AzO par H, 39. — Remplacement de AzH^2 par H, 39. — Remplacement de $Az=AzR$ par H, 40. — Remplacement de O par H^2, 41. — Remplacement de S par H^2, 41. — Enlèvement de l'oxygène, 41. — II. Fixation d'hydrogène, 42. — III. Réduction des combinaisons nitrosées et nitrées, 45. — IV. Réduction avec destruction de la molécule, 48.

CHAPITRE III. — Substitutions, 49.

§ I. — *Lois des substitutions,* 49.

§ II. — *Remplacements de certains éléments ou groupes par d'autres,* 52. — I. Préparation des produits halogénés, 52. — Échange de AzH^2 par un halogène, 30. — Remplacement du groupe $-Az=Az-$ par les halogènes ou les acides halogénés, 61. — Remplacement de OH par un halogène, 61. — Remplacement de O par un halogène, 64. — II. Obtention des dérivés des acides azoteux et azotique et de l'hydroxylamine, 65. — Remplacement de H par AzO, 65. — Remplacement de H par AzO^2, 67. — Remplacement de AzH^2 par AzO^2, 70. — Remplacement d'un halogène par AzO^2, 71. — Remplacement d'un halogène par O.AzO, 73. — Remplacement d'un halogène par $OAzO^2$, 73. — Rempla-

cement de H^2 par >Az.OH, 73. — Remplacement d'un halogène par >Az.OH, 75. — Remplacement de O par >Az.OH, 75. — III. Obtention des dérivés de AzH^3, 76. — Remplacement d'un halogène par AzH^3, 76. — Remplacement de OH par AzH^3, 79. — Remplacement de OH par AzHR et AzR^3, 81. — Remplacement de O par AzH, 81. — Remplacement de S par AzH, 82. — IV. Procédés pour l'obtention des combinaisons thio et sulfo et des éthers acides d'acide sulfurique, 83. — Remplacement de O par S, 83. — Remplacement des halogènes par le soufre, 83. — Remplacement des halogènes par HS, 84. — Remplacement de AzH^3 par HS, 84. — Remplacement de AzH par S, 84. — Remplacement de H par $SO^3.OH$, 85. — Remplacement des halogènes par $SO^3.OH$, 87. — Remplacement de AzH^3 par SO^3H, 88. — Remplacement de OH par SO^3H, 89. — Remplacement de H par SO^2Cl, 89. — Remplacement de SO^3H par OH, 90. — V. Méthodes pour l'obtention de dérivés métalliques, 90. — Remplacement de H par M, 90. — Remplacement d'un halogène par M, 91.

CHAPITRE IV. — Enlèvements, 93.

Généralités sur les enlèvements, 93. — Enlèvement des halogènes, 95. — Enlèvement des hydracides, 96. — Enlèvement d'eau, 97. — Enlèvement d'ammoniaque, 105. — Enlèvement de l'hydrogène sulfuré, 105. — Enlèvement d'anhydride sulfurique, 106. — Enlèvement de carbone, 107. — Enlèvement d'oxyde de carbone, 107. — Enlèvement d'acide carbonique, 108. — Enlèvement d'acide formique, 111. — Enlèvement d'acide acétique, 112. — Enlèvement d'un hydrocarbure, 112. — Enlèvement d'alcool, 112. — Enlèvement d'éthers simples, 112. — Enlèvement d'amines (AzH^2R), 113.

CHAPITRE V. — Fixations directes, 114.

Généralités concernant les fixations, 114. — Fixation d'hydrogène, de l'oxygène, 116. — Fixation des halogènes, 117. — Fixation des hydracides, 119. — Fixation d'eau, 120. — Fixation d'hydrogène sulfuré, 124. — Fixation de SO^2, de $MHSO^3$, de SO^3 et d'acide sulfurique, 124. — Fixation des oxydes d'azote et du chlorure de nitrosyle, 125. — Fixation d'acide hypochloreux, 126.

CHAPITRE VI. — Fixations suivies d'une rupture, 128.

§ I. — *Fixation d'eau* (*hydratation*). — I. Hydratation suivie de la rupture des liens du carbone, 128. — II. Hydratation suivie de la rupture d'un lien entre le carbone et l'oxygène, 130. — III. Hydratation suivie d'une rupture d'un lien entre le carbone et l'azote, 132.

§ II. — *Fixation d'ammoniaque avec rupture de la molécule*, 133.

CHAPITRE VII. — Condensations, 135.

§ I. — *Condensation par fixation directe*, 135.

§ II. — *Condensation par double décomposition ou par enlèvement*, 142. I. Formation des éthers et des corps analogues. — 1. Avec formation d'un acide minéral ou d'un sel, 142. — 2. Formation des éthers, etc., avec dégagement d'eau, 147. — 3. Formation des éthers, etc., avec dégagement d'ammoniaque et d'azote, 149. — II. Formation des combi-

naisons renfermant du soufre, 150. — III. Formation des combinaisons renfermant de l'azote. — α. Dérivés de l'ammoniaque. — 1. Se formant avec dégagement d'hydracides ou d'autres acides ou sels, 152. — 2. Dérivés de l'ammoniaque se formant avec dégagement d'eau, 154. — 3. Dérivés de l'ammoniaque avec dégagement de H^2S, 159. — 4. Dérivés de l'ammoniaque se formant avec dégagement de AzH^3, 160. — β. Dérivés des diamides $(AzH^2)^2$ et des diimides, 161. — 1. Hydrazines substituées, 161. — 2. Combinaisons diazo-amidées, 162. — 3. Dérivés azoïques, 163. — 4. Composés azoxy, 165.

CHAPITRE VIII. — SYNTHÈSES, 167.

Fixation de l'oxyde de carbone, 167. — Fixation d'anhydride carbonique, 168. — Condensation par suite de la transformation du groupe CO en C.OH et C.OX, 170. — Condensation avec perte d'eau, 175. — Condensation avec perte d'hydracide, de métalloïde ou d'un sel quelconque, 185. — Condensation avec dégagement d'hydrogène, 197. — Condensation avec dégagement d'eau et d'hydrogène, 198. — Condensation avec dégagement de CO^2, 199. — Polymérisation, 200.

CHAPITRE IX. — ISOMÉRISATIONS, 202.

TABLE ALPHABÉTIQUE, 209.

MÉTHODES DE TRANSFORMATION

DES

COMBINAISONS ORGANIQUES

CHAPITRE PREMIER

OXYDATIONS

§ I

OXYDATION DIRECTE

I. — Oxydation avec conservation du nombre des atomes de carbone dans la molécule.

L'oxydation peut être directe ou indirecte. La première se subdivise à son tour : 1° en oxydation avec conservation du nombre des atomes de carbone dans la molécule ; 2° en oxydation accompagnée d'une destruction plus ou moins profonde de la molécule. Quant à la destruction complète du corps avec dégagement d'acide carbonique, c'est la combustion vive.

L'action des oxydants peut donner lieu : 1° à une fixation d'oxygène, comme dans le changement des aldéhydes en acides ; 2° à un enlèvement d'hydrogène, comme dans la transformation des alcools en aldéhydes, de l'hydroquinone en quinone ; 3° à un remplacement de l'hydrogène par de l'oxygène — exemple : passage des alcools aux acides, des hydrocarbures aux aldéhydes. Ces deux derniers cas peuvent généralement se ramener au premier en admettant qu'il y a d'abord fixation d'oxygène et ensuite enlèvement d'une molé-

cule d'eau (1). Ainsi, de même que l'on explique la transformation de l'aldéhyde en acide acétique :

$$CH^3.COH + O = (CH^3.CO.OH),$$

par une fixation d'oxygène, on peut aussi expliquer la transformation de l'alcool en aldéhyde et en acide par les équations suivantes :

$$CH^3.CH^2.OH + O = CH^3.CH(OH)^2 - H^2O = CH^3.COH,$$
$$CH^3.CH^2.OH + O^2 = CH^3.C(OH)^3 - H^2O = CH^3.CO.OH.$$

Il est intéressant d'examiner comment se comportent, sous l'influence des oxydants, les différents groupes que l'on rencontre dans la constitution des corps organiques.

Le groupe CH^3 ne s'oxyde presque exclusivement que dans les composés aromatiques. Il se transforme alors en CHO ou CO.OH (2).

Il se transforme en **CHO** lorsque l'on décompose par l'eau les combinaisons doubles des hydrocarbures aromatiques et du chlorure de chromyle. La combinaison du toluène, par exemple, paraît devoir être représentée par la formule de constitution suivante :

$$C^6H^5.CH^3(CrO^2Cl^2)^2 = C^6H^5.CH\begin{matrix}O.CrCl^2.OH\\O.CrCl^2.OH\end{matrix}.$$

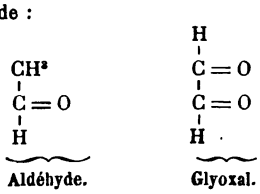
La décomposition semble devoir se faire suivant l'équation

$$3[C^6H^5.CH^3(CrO^2Cl^2)^2] + 3H^2O = 3C^6H^5.CHO + 2Cr^2Cl^6 + 2CrO^3 + 6H^2O.$$

---

(1) E. WAGNER, *Action des oxydants*, etc. Varsovie, 1888 (Thèse de doctorat en chimie). (En russe.)

(2) C'est à peine si l'on peut citer dans la série grasse des exemples de transformation du groupe CH^3 en CO^2H ou CHO; on ne connaît guère que la conversion de l'acide butyrique en acide succinique, et la production de glyoxal par oxydation de l'aldéhyde :



On opère de la manière suivante :

On dissout 1 partie (1 molécule) de l'hydrocarbure dans 7 parties de sulfure de carbone, et on ajoute peu à peu, en refroidissant, 10 à 15 parties d'une solution de 1 partie (2 molécules) de chlorure de chromyle dans 7 parties de sulfure de carbone. Après chaque addition, il faut attendre que la coloration rouge ait disparu. Le précipité est recueilli sur du coton de verre, lavé avec du sulfure de carbone et séché au bain-marie. On le décompose ensuite en le jetant peu à peu dans l'eau froide, et on enlève l'aldéhyde au moyen de l'éther. On peut aussi isoler l'aldéhyde en traitant la solution par un courant de gaz sulfureux. L'action du chlorure de chromyle donne des aldéhydes avec les hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales ; avec le benzène, elle donne de la quinone.

A l'aide du chlorure de chromyle on peut non seulement transformer CH^3 en CHO dans les hydrocarbures, mais aussi dans leurs dérivés. Ainsi la propyl-phénylcétone,

$$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^3,$$

donne l'aldéhyde benzoyl-propylique,

$$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CHO\ (1).$$

Le groupe CH^3 des combinaisons aromatiques se transforme en **CO.OH** sous l'influence de la plupart des oxydants. C'est ainsi que l'on peut transformer les hydrocarbures en acides organiques, soit par l'acide azotique étendu, le mélange chromique (2), le permanganate de potasse, ou encore par la fusion avec la potasse caustique (3).

---

(1) Burcker, *Ann. de Chimie et de Physique* (5), t. XXVI, p. 470.

(2) Au lieu du mélange chromique (bichromate de potasse, 4 p., et acide sulfurique, 5 p.), on peut employer une solution d'acide chromique dans l'acide acétique cristallisable.

(3) La fusion avec la potasse caustique est surtout employée pour oxyder le groupe CH^3 dans les phénols. Cette fusion doit se faire à une température de 200 à 250° et dure plusieurs heures. On emploie 4 à 5 parties de potasse (KHO) humectée d'un peu d'eau, pour 1 partie de phénol à oxyder. La fin de la réaction est indiquée par la cessation du dégagement d'hydrogène.

Pour les dérivés amidés, le groupe AzH^2 doit être garanti de l'action des oxydants, par l'introduction d'un radical acide quelconque (on obtiendrait sans cela des quinones, des combinaisons azoïques). Ainsi :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ AzH.C^2H^3O & (4)\end{cases}$$

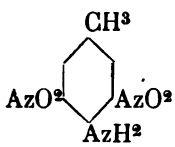
Acétyl-paratoluidine.

donne par oxydation :

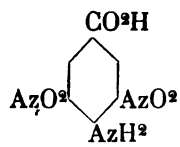
$$C^6H^4\begin{cases}CO.OH & (1)\\ AzH.C^2H^3O & (4)\end{cases}$$

Acide acétyl-paramido benzoïque.

La présence du groupe AzO^2 préserve souvent AzH^2 : ainsi la dinitrotoluidine par oxydation (SO^4H^2 et $Cr^2O^7K^2$) donne l'acide amidodinitrobenzoïque.



Dinitroparatoluidine.



Acide paramidodiméta-nitrobenzoïque.

Souvent les différents oxydants ne se comportent pas de la même façon. Ainsi l'acide orthotoluique $C^6H^4.CH^3.CO^2H$ (1.2) donne l'acide phtalique $C^6H^4(CO^2H)^2$ (1.2) par le permanganate ; mais sous l'influence du mélange chromique il est complètement brûlé en acide carbonique. De même, le cymène $C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ C^3H^7 & (4)\end{cases}$, sous l'influence de l'oxygène de l'air (ainsi que dans l'organisme animal), se transforme en acide cuminique $C^6H^4\begin{cases}CO^2H & (1)\\ C^3H^7 & (4)\end{cases}$ par oxydation de CH^3 et transformation isomérique du groupe C^3H^7 ; mais avec l'acide azotique étendu c'est le groupe C^3H^7 qui s'oxyde (1), et l'on obtient

(1) Lorsqu'il entre dans l'hydrocarbure aromatique des groupes C^nH^{2n+1} autres que CH^3, ils s'oxydent comme CH^3 et se transforment en CO^2H. Ainsi l'éthylbenzine C^6H^5-CH^2-CH^3 donne finalement par l'oxydation l'acide ben-

l'acide paratoluique $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{CO^2H\ (4)}$ qui, par une oxydation plus avancée, donne l'acide téréphtalique $C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{CO^2H\ (4)}$.

La présence des groupes acides AzO^2,CO^2H,SO^3H, rend l'oxydation plus difficile. Ainsi, pendant que le toluène $C^6H^5.CH^3$ et son dérivé monochloré $C^6H^4Cl.CH^3$ s'oxydent facilement sous l'influence de l'acide azotique étendu, le nitrotoluène $C^6H^4AzO^2.CH^3$ ne s'oxyde que par le mélange chromique, ou l'acide azotique étendu, en tube scellé ; et le dérivé dinitré $C^6H^3(AzO^2)^2CH^3$ ne s'oxyde même plus par le mélange chromique.

Si le groupe CH^3 est en *ortho* (1.2) avec un groupe acide, on ne peut l'oxyder ni par l'acide azotique, ni par le mélange chromique ; il faut employer le permanganate de potasse en solution alcaline, ou la fusion avec la potasse.

Rappelons encore que dans l'oxydation, par l'acide azotique étendu, du pseudocumène non symétrique $C^6H^3(CH^3)^3$ (1.2.4), on obtient deux acides $C^6H^3.CO^2H.(CH^3)^2$ isomères, l'acide xylilique et l'acide paraxylilique, selon le groupe CH^3 que l'on oxyde; mais l'oxydation du carbure symétrique, le mésitylène $C^6H^3(CH^3)^3$ (1.3.5) ne donne qu'un seul acide, l'acide mésitylénique $C^6H^3(CH^3)^2CO^2H$, comme on le comprend facilement.

Le groupe CH^2 des combinaisons aromatiques s'oxyde et se transforme en CO sous l'influence du mélange chromique, d'une solution acétique d'acide chromique, de l'acide azotique étendu ; c'est de cette façon que l'on obtient des cétones.

Le diphénylméthane $CH^2<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ donne la benzophénone $CO<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$.

---

zoïque C^6H^5-CO^2H. Si, outre ces groupes, l'hydrocarbure renferme une chaîne latérale en CH^3, celle-ci s'oxyde en second lieu, tel est le cas de l'oxydation du cymène en acide paratoluique, puis en acide téréphtalique.

Le groupe CH^2 s'oxyde même de préférence au groupe CH^3. Ainsi, sous l'influence d'une solution acétique d'acide chromique, l'éthylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH^3$ fournit, en même temps que de l'acide benzoïque, la cétone $C^6H^5.CO.CH^3$.

Le groupe CH est caractérisé par la facilité avec laquelle il se transforme en C.OH, et cela non seulement dans les composés aromatiques, mais aussi dans ceux de la série grasse. Ainsi, l'acide isobutyrique $CH(CH^3)^2.CO^2H$, sous l'action d'une solution alcaline de permanganate de potassium, se transforme en acide oxy-isobutyrique $C(OH)(CH^3)^2CO^2H$. L'acide cuminique se comporte de la même manière; il se transforme en acide oxycuminique (1). Le composé

$$C^6H^3.CH^3.SO^3H.CH(CH^3)^2,$$

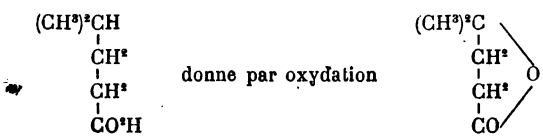
par le même réactif (2) donne $C^6H^3.CH^3.SO^3H.C.OH(CH^3)^2$; le triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$ se transforme en triphénylcarbinol $C.OH(C^6H^5)^3$ par l'action de l'acide chromique.

Le groupe CH qui entre dans la chaîne fermée du benzène, au contraire, s'oxyde difficilement, et encore dans la plupart des cas par des moyens indirects. Le benzène se transforme en phénol par l'eau oxygénée ou par l'oxygène en présence du chlorure d'aluminium; en présence d'acide sulfurique, le benzène avec l'eau oxygénée donne de la quinone.

La présence de OH dans le benzène rend le groupe CH plus oxydable; le phénol $C^6H^5.OH$, par fusion à l'air avec

---

(1) Lorsque CH est en γ par rapport à un groupe CO^2H, au lieu d'obtenir par oxydation un acide hydroxylé, on a une lactone par perte de H^2O.



(2) Si on emploie comme oxydant l'acide azotique étendu, on obtient le corps $C^6H^3(CH^3)SO^3H.CO^2H$.

la soude, donne la pyrocatéchine, la résorcine et la phloroglucine; les phénols polyatomiques, en solution alcaline, fixent énergiquement l'oxygène de l'air, en donnant entre autres produits de l'acide acétique et de l'oxyde de carbone.

La transformation des groupes $\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$ en $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ dans les combinaisons $R''\!<\!\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\!>\!R''$ et $\begin{matrix}CH\\\|\\CH\end{matrix}\!>\!R''$ comme l'anthracène $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\!>\!C^6H^4$ et le phénanthrène $\begin{matrix}CH\text{-}C^6H^4\\\|\quad\;|\\CH\text{-}C^6H^4\end{matrix}$ peut s'expliquer en admettant la formation de 2(C.OH), qui fixent $O + H^2O$, puis éliminent $2H^2O$ (1).

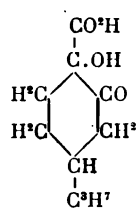
C'est sans doute à l'aide d'un mécanisme analogue que le térébenthène $C^{10}H^{16}$ se change en camphre $C^{10}H^{16}O$, et que ce dernier se transforme en acide camphorique qui ne dériverait pas d'une simple fixation de O^3 (2).

Le groupe CH.OH s'oxyde facilement et donne CO par l'acide azotique, l'acide chromique, le permanganate de potassium ou le mélange chromique. Dans ces réactions, il n'est pas rare d'obtenir des produits secondaires venant de la décomposition des composés formés en premier lieu.

---

(1) Alexeyeff admet, comme dans les oxydations dont il est parlé à la page 1, qu'il se forme des combinaisons intermédiaires; ainsi, avec l'anthracène, on aurait d'abord $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}C\!<\!OH\\OH\\C\!<\!OH\\OH\end{matrix}\!>\!C^6H^4$ dans l'action oxydante, puis élimination de $2H^2O$.

(2) Comme l'a montré Friedel, l'acide camphorique n'est pas un acide bibasique, mais un composé une fois alcool, une fois cétone, une fois acide, comme l'indique la formule [*Bull. soc. chim.* (1889), 83].



De même que les alcools secondaires se transforment en cétones, sous l'action des oxydants, l'acide lactique à cause de son groupe CH.OH donne l'acide pyruvique par le permanganate de potassium ;

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}\!\!>\!CH.OH \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Le groupe CH.OH, dans certains cas, s'oxyde même plus facilement que $CH^2.OH$ des alcools primaires (1). L'oxydation du phényl-glycol, $\begin{matrix} C^6H^5.CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$ donne le glycol-cétone, $\begin{matrix} C^6H^5.CO \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$, avec une petite quantité de l'acide cétonique, $\begin{matrix} C^6H^5.CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$.

Le groupe $CH^2.OH$ se change en CO.OH ou CHO :

En **CO.OH**, sous l'influence de nombreux oxydants et dans certains cas sous l'action de l'oxygène de l'air en présence du noir de platine (2) ; c'est ainsi que les alcools primaires donnent les acides.

L'action du noir de platine est parfois trop énergique, on la modère en étendant l'alcool avec de l'eau. Si l'alcool est trop volatil, on le place dans un verre à côté d'un autre qui contient le noir, et le tout est recouvert d'une cloche.

En **COH** ordinairement par le mélange chromique ; c'est la méthode habituelle de préparation des aldéhydes. Il faut prendre l'alcool en quantité un peu plus faible que la quantité théorique.

---

(1) Dans le cas des alcools polyatomiques saturés, c'est le contraire qui a lieu ; c'est le groupe $CH^2.OH$ qui s'oxyde ; il peut se faire aussi des acides aldéhydiques ; ainsi l'érythrite donne l'acide érythrique :

$$C^4H^6O^5 = OCH.CH.OH.CH.OH.CO.OH.$$

(2) C'est de cette façon que Grimaux a préparé le premier sucre synthétique en oxydant la glycérine [*Bull. soc. chim.* (avril 1886), **45**, 481].

Comme produits secondaires, on obtient des acétals et des éthers par suite d'une oxydation avancée qui fournit l'acide, lequel réagit sur l'alcool.

Les aldéhydes aromatiques s'obtiennent souvent d'une façon différente. Le chlorure correspondant à l'alcool ne donne pas ce dernier facilement, mais on peut le transformer en aldéhyde en le chauffant avec un azotate, celui de plomb en particulier. Il se peut que l'éther azotique qui s'est d'abord formé se saponifie par l'eau et que l'acide azotique mis en liberté oxyde l'alcool en aldéhyde (1).

Le groupe CHO des aldéhydes s'oxyde en CO.OH sous l'influence du mélange chromique, d'une solution alcaline de permanganate de potassium, etc., ou en ajoutant peu à peu à une solution d'aldéhyde dans l'acide acétique cristallisable la quantité théorique d'acide chromique dissous dans le même solvant. Les aldéhydes non saturées s'oxydent facilement sous l'influence de l'oxyde d'argent.

Les aldéhydes s'oxydent aussi directement par l'oxygène de l'air: ainsi la vanilline, à l'air libre, se transforme peu à peu en acide vanillique; l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque, l'aldéhyde α-naphtoïque très facilement en acide α-naphtoïque, etc.

Les aldéhydes aromatiques s'oxydent par fusion à l'air avec la potasse caustique, et même souvent par l'action d'une solution alcoolique de potasse. Il se forme en même temps dans l'action de la potasse alcoolique le produit d'hydrogénation de l'aldéhyde :

$$\underbrace{2C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + KHO = \underbrace{C^7H^5O^2K}_{\text{Benzoate.}} + \underbrace{C^7H^8O.}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Pour cette réaction d'une solution alcoolique de potasse sur les

(1) Pour l'obtention des aldéhydes par la décomposition des éthers ordinaires, voir p. 36; et pour l'action de la quinone sur l'alcool, voir p. 35.

aldéhydes aromatiques, on prend la solution potassique très concentrée, on laisse le mélange plusieurs heures, en évitant une température trop élevée. Après avoir étendu d'eau, on enlève l'alcool par l'éther, et de la solution aqueuse, on retire l'acide.

Dans la série grasse, cette réaction donne des résines et des produits de condensation. Comme les aldéhydes aromatiques, le glyoxal se réduit par une solution alcoolique de potasse, et donne de l'acide glycolique.

Tous les cas d'oxydation qu'on vient d'envisager peuvent être considérés comme une fixation d'oxygène, ou encore comme un remplacement par OH de l'hydrogène uni au carbone. Il n'a pas encore été possible de fixer l'oxygène au carbone dans les combinaisons non saturées, à l'exception de l'oxyde de carbone (1).

La transformation des cyanures en cyanates présente un exemple du changement de M en OM analogue à la transformation de H en OH.

Mais si la transformation des alcools en aldéhydes, etc., n'est pas un simple enlèvement d'hydrogène, il y a cependant des cas où l'oxygène agit en enlevant de l'hydrogène. Le corps se combine alors avec lui-même : on obtient ainsi des bisulfures, des pinocones, etc.; ou il se forme un double lien entre deux atomes de carbone. Ainsi, en faisant passer la vapeur du dibenzile sur de l'oxyde de plomb chauffé, il se transforme en stilbène (2) :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ | \\ C^6H^5.CH^2 \end{matrix}}_{\text{Dibenzile.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5.CH \\ \| \\ C^6H^5.CH \end{matrix}}_{\text{Stilbène.}}$$

(1) En faisant passer un courant d'air sec fortement ozonisé dans de l'éther anhydre, il se forme du peroxyde d'éthyle $C^2H^5O\text{-}OC^2H^5$, liquide épais se décomposant par la chaleur, et se dédoublant par l'eau en alcool et peroxyde d'hydrogène.

(2) Très probablement il doit se former le composé intermédiaire,

$$\begin{matrix} C^6H^5.CH.OH \\ | \\ C^6H^5.CH^2 \end{matrix}$$

qui ensuite perd une molécule d'eau.

Les produits d'hydrogénation des carbures aromatiques peuvent perdre également leur hydrogène sous l'influence des oxydants, l'acide azotique fumant, par exemple, seulement au lieu d'obtenir l'hydrocarbure aromatique, on a directement les dérivés nitrés : ainsi, de $C^6H^4(CH^3)^2H^6$, hexahydrure de xylène, on arrive à $C^6H(AzO^2)^3(CH^3)^2$.

De même les composés hydro-pyridiques perdent de l'hydrogène et passent aux dérivés pyridiques. Exemple : la pipéridine $C^5H^{11}Az$ fournit la pyridine C^5H^5Az ; et le chlorhydrate de conicine $C^8H^{17}Az = C^5H^4(C^3H^7)Az.H^6$ donne la propylpyridine $C^5H^4(C^3H^7)Az$.

L'enlèvement de l'hydrogène des composés azotés par l'oxydation donne lieu à une double liaison entre deux atomes de carbone, un atome de carbone et un atome d'azote, ou entre deux atomes d'azote.

Ainsi l'amarine $C^{21}H^{18}Az^2$ se tranforme en lophine $C^{21}H^{16}Az^2$ par oxydation à l'aide d'une solution acétique d'acide chromique (1).

Les amines supérieures de la série grasse $R.CH^2.AzH^2$, par une solution alcaline de brome, fournissent les nitriles $R.C{\equiv}Az$ (2), de même que ces derniers peuvent se transformer en amines par l'action des réducteurs.

Les dérivés hydro-azoïques se changent facilement en composés azoïques :

$$\begin{matrix} R.AzH \\ | \\ R.AzH \end{matrix} - H^2 = \begin{matrix} R.Az \\ \| \\ R.Az \end{matrix}$$

par l'action de l'acide azoteux, l'oxyde de mercure, le chlore,

---

(1) L'amarine et la lophine peuvent se représenter par les formules suivantes :

$$\begin{matrix} C^6H^5.C.AzH \\ \| \\ C^6H^5.C.AzH \end{matrix}\!\!>\!CH.C^6H^5. \qquad \begin{matrix} C^6H^5.C.AzH \\ \| \\ C^6H^5.C.Az \end{matrix}\!\!>\!C.C^6H^5.$$

Amarine. Lophine.

(2) Sans doute cet enlèvement d'hydrogène a lieu avec formation du dérivé intermédiaire $RCH^2.AzBr^2$, qui ensuite, sous l'action des alcalis, perd 2HBr.

le brome, le chlorure de fer, la liqueur de Fehling, etc. Dans beaucoup de cas l'air libre suffit.

Les hydrazines donnent également des dérivés diazoïques ; ainsi les sels de phényl-hydrazine, par l'oxyde de mercure, se changent en sels de diazo-benzène :

$$C^6H^5.AzH\text{-}AzH^2.HX \;-\; 2H^2 \;=\; C^6H^5Az{=}AzX.$$

Dans quelques cas, l'oxydation est accompagnée d'une hydratation, surtout dans les combinaisons non saturées. On pensait que de pareils corps, dans beaucoup de cas, par l'action des oxydants, se rompraient à l'endroit de la double liaison. Mais de récentes recherches, principalement celle de Wagner, ont démontré que ces corps s'oxydent par le permanganate de potassium, en conservant l'intégrité de leur molécule, et que la rupture n'est due qu'à l'oxydation qui se continue sur les produits formés en premier lieu.

D'après ceci, il y aurait dans les combinaisons non saturées : fixation de $O + H^2O$, c'est-à-dire des éléments du bioxyde d'hydrogène ou 2 (OH) (1).

C'est ainsi que les hydrocarbures non saturés C^nH^{2n} se transforment en glycols, et les alcools non saturés $C^nH^{2n}O$ en glycérols :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + O + H^2O \;=\; \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + O + H^2O \;=\; \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH. \end{matrix}$$

Le rendement en glycol est de 50 0/0 environ de la quantité théorique ; on l'augmente en prenant un oxydant plus

(1) E. Wagner, *Sur l'action des oxydants*, etc. Cette façon d'envisager la réaction est plus vraisemblable que celle d'A. Zaytzeff, qui admet la formation d'un oxyde et ensuite la fixation d'une molécule d'eau ; on sait, d'ailleurs, que l'eau oxygénée $(OH)^2$ se combine directement à l'éthylène pour donner le glycoléthylénique.

faible. C'est le moyen le plus simple d'obtenir les glycols supérieurs.

Des recherches de Wagner nous citerons la façon de procéder. 30 grammes de l'hydrocarbure sont placés dans un grand flacon avec un litre d'eau, et en agitant vivement, on ajoute environ 5 litres d'une solution à 1 0/0 de permanganate de potassium. Les proportions doivent être telles qu'il y ait 1 atome d'oxygène pour 1 molécule d'hydrocarbure et 1,5 à 2 atomes pour les termes supérieurs.

L'action du permanganate sur les hydrocarbures C^nH^{2n} fournit un bon moyen pour établir leur constitution.

L'oxydation des alcools $C^nH^{2n}O$ par le permanganate donne des alcools triatomiques. Les hydrocarbures avec deux doubles liaisons C^nH^{2n-2}, comme par exemple le diallyle, se transforment en alcools tétratomiques par suite de la fixation de

$$O^2 + 2H^2O = (OH)^4.$$

Les hydrocarbures et les acides non saturés se changent facilement en acides saturés par le permanganate de potassium. A. Zaytzeff (1) a montré que l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ se transforme en acide dioxystéarique $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$ (2). Avec l'acide fumarique, on obtient de la même façon l'acide tartrique (3).

On peut supposer que dans cette transformation d'acides non saturés en acides saturés, par exemple de l'acide palmitolique $C^{16}H^{28}O^2$ en acide oxypalmitolique $C^{16}H^{28}O^4$, il n'y a pas fixation de O^2, mais combinaison de $(OH)^4$, accompagnée d'un dégagement de $2H^2O$.

Wagner donne ainsi une explication du fait intéressant du changement de l'éthylène dibromé non symétrique en bromure d'acétyle bromé $CH^2Br.CO.Br$, observé par Demole.

---

(1) *J. soc. phys.-chim. russe*, **17**, p. 417.

(2) *Ibid.*, **21**, p. 13-27.

(3) S. Tanatar, *Sur les formules de constitution des acides fumariques et oléiques*. Odessa, 1880. (En russe.) V. *J. soc. phys.-chim. russe*, **13** (2), 256.

II. — Oxydation directe avec rupture de la molécule.

C'est ainsi que se comportent sous l'influence des oxydants les alcools tertiaires, les alcools polyatomiques (1), les cétones et beaucoup de combinaisons aromatiques.

L'oxydation des alcools tertiaires a lieu avec fixation de $O + H^2O$; les deux groupes qui sont le plus riches en hydrogène restent en combinaison avec le groupe C.OH, tandis que le troisième groupe R se détache et se soumet à une oxydation ultérieure.

Ainsi, pendant l'oxydation du triméthyl-carbinol, on obtient de la cétone et de l'anhydride carbonique :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2.C.OH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^3 \end{array} + \begin{array}{l} OH \quad\quad\quad -H^2O = (CH^3)^2CO \\ OH + O^3 - 2H^2O = CO^2 \end{array};$$

le diméthyléthyl-carbinol dans les mêmes conditions donne de la cétone et de l'acide acétique :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2.C.OH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^2.CH^3 \end{array} + \begin{array}{l} OH \quad\quad\quad -H^2O = (CH^3)^2CO \\ OH + O^2 - H^2O = CH^3.CO.OH \end{array};$$

avec l'isopropyl-diméthyl-carbinol, on a deux molécules de cétone :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2.C.OH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH(CH^3)^2 \end{array} + \begin{array}{l} OH \quad\quad -H^2O = (CH^3)^2CO \\ OH + O - H^2O = (CH^3)^2CO \end{array}.$$

Les acides-alcools se comportent de la même façon que les alcools tertiaires.

Ainsi avec l'acide-alcool tertiaire $R^2.C(OH)CO^2H$, c'est une cétone $R^2.CO$ qui prend naissance ; avec l'acide-alcool

---

(1) Prjibuitek, *Sur quelques produits d'oxydation des alcools polyatomiques.* Saint-Pétersbourg, 1881. (En russe.) — Par l'oxydation de l'érythrite par le permanganate de potassium, on a de l'acide oxalique.

secondaire R.CH(OH)CO^2H, c'est une aldéhyde R.CHO qui se forme :

$$\begin{array}{l} R^2.C.OH + OH - H^2O = R^2CO \\ \quad | \\ CO^2H + OH - H^2O = CO^2 \end{array};$$

$$\begin{array}{l} \overset{R}{H}\!>\!C.OH + OH - H^2O = RCHO \\ \quad | \\ CO^2H + OH - H^2O = CO^2 \end{array}.$$

Certains acides de la formule générale précédente s'oxydent quelquefois en conservant l'intégrité de leur molécule (voir p. 39).

La rupture des hydrocarbures non saturés sous l'influence des oxydants n'est que le résultat d'une oxydation plus avancée des produits formés en premier lieu (1). Ainsi, l'isobutylène par les oxydants donne un glycol (2) qui donne lui-même un acide-alcool, et ce dernier se décompose en cétone et en acide

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2C + OH = (CH^3)^2C.OH \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 + OH + O^2 - H^2O = CH^2.OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2.C.OH + OH - H^2O = (CH^3)^2CO \\ \quad | \\ CO.OH + OH - H^2O = CO^2 \end{array}.$$

L'acide cinnamique $\begin{matrix} C^6H^5.CH \\ \| \\ (CO^2H)CH \end{matrix}$, par exemple, doit donner d'abord par l'oxydation un acide dialcool ; puis l'aldéhyde benzoïque et l'acide glyoxylique apparaissent comme le résultat de l'oxydation de celui-ci

		Ald. benzoïque.
$C^6H^5.CH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CHO$
$(CO^2H)\overset{\|}{C}H$	$(CO^2H)\overset{\|}{C}H.OH$	$CH(OH)^2.CO^2H$
Ac. cinnamique.	Acide dialcool.	Ac. glyoxylique.

(1) Par la fusion, avec la potasse caustique, des acides de la série acrylique, il y a oxydation en même temps que réduction.

(2) Si l'oxydation a lieu en milieu acide, il se forme un glycol qui perd en

Ils se transforment eux-mêmes à l'oxydation en acide benzoïque et acide oxalique. La présence de l'acide cinnamique se reconnaît à l'apparition de l'odeur de l'aldéhyde benzoïque quand on chauffe cet acide avec PbO^2 (1).

L'aldéhyde *o*.-nitrobenzoïque (1.2) peut s'obtenir commodément à l'aide de l'acide nitrocinnamique. On refroidit la solution à 0°, on verse une couche de benzène, puis on ajoute en remuant une solution étendue de permanganate de potassium. L'aldéhyde entre en solution dans le benzène, et est ainsi soustraite à une oxydation plus avancée.

Les cétones s'oxydent avec hydratation, c'est-à-dire fixation de $O + H^2O = (OH)^2$. Exemples :

$$\begin{array}{rcl} CH^3.CO & +OH & = CH^3.CO.OH \\ \hline CH^3.CH^2 & +OH\ +O^2\ -H^2O & = CH^3.CO.OH \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} CH^3.CO & +OH & = CH^3.CO.OH \\ \hline (CH^3)^2CH & +OH\ +O\ -H^2O & = (CH^3)^2CO \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} (CH^3)^3C.CO & +OH & = (CH^3)^6.CO.OH \\ \hline CH^3 & +OH\ +O^2\ -H^2O & = CHO.OH \end{array}$$

L'oxydation des cétones est une réaction plus compliquée que ne le pensait Popoff (2) quand il a établi sa loi de l'oxydation qui, somme toute, ne se vérifie pas (3). En réalité, les produits que l'on obtient dépendent à la fois de la nature de l'oxydant et des circonstances de la réaction.

Ainsi, avec le mélange chromique, on obtient généralement non pas deux, mais quatre combinaisons; la décomposition

---

partie de l'eau, et par une oxydation plus avancée donne des produits anormaux (Vagner).

(1) Ce moyen d'oxydation dédouble souvent les corps. Ainsi l'acide urique donne l'allantoïne.

(2) A. Popoff, *Sur l'oxydation des cétones*. Kazan, 1809. (En russe.) — *Sur l'oxydation normale des cétones*. Varsovie, 1877. (En russe.)

(3) Wagner, *Synthèse et oxydation des alcools secondaires* (Dissertation pour le grade de *magister de chimie*), St-Pétersbourg, 1885 (En russe), chap. II, p. 69-72.

se faisant dans deux directions différentes, par suite de l'oxydation des deux groupes CH^3 fixés à CO. Nous en avons une preuve dans l'oxydation de l'éthyle-isobutyle-cétone : comme produits principaux, on constate les acides acétique et isovalérique, en même temps qu'il se forme les acides propionique et isobutyrique.

$$\begin{array}{l} CH^3.CH^2\diagdown \\ \qquad\qquad CO + OH \\ (CH^3)^2CH.CH^2\diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} + OH + O^2 - H^2O = CH^3.CO.OH \\ \\ = (CH^3)^2CH.CH^2.CO.OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^3.CH^2\diagdown \\ \qquad\qquad CO + OH \\ (CH^3)^2CH.CH^2\diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ = CH^3.CH^2.CO.OH \\ + OH + O^2 - H^2O = (CH^3)^2CH.CO.OH \end{array}$$

La décomposition dans une des directions est prédominante. Celle indiquée dans l'exemple ci-dessus est justement contraire aux idées de Popoff. Dans quelques cétones où les deux atomes de carbone liés au groupe CO ne sont pas hydrogénés, l'oxydation a lieu sans rupture de la molécule, et avec formation d'un acide cétonique, — $C^6H^5.CO.C^6H^4.CH^3$ s'oxyde en $C^6H^5.CO.C^6H^4.CO.OH$.

La température a une influence sur le sens de la réaction. A froid, la méthyle-butyle-cétone par le permanganate de potassium, ou l'acide chromique, donne seulement les acides butyrique et acétique ; si l'on chauffe, il se forme un acide plus riche en carbone (probablement de l'acide valérique).

Comme les cétones, les acides cétoniques se décomposent suivant le schéma suivant :

$$\begin{array}{l} \diagup R \\ CO \\ \diagdown X.CO^2H \end{array} \quad \begin{array}{l} + OH = R.OH \\ \\ + OH = X\!<\!\begin{array}{l} CO.OH \\ CO.OH \end{array} \end{array}.$$

Le groupe R.OH subissant ensuite une oxydation plus avancée.

Les acides gras supérieurs se décomposent par l'oxydation en acides mono et dicarboxyliques et formation, constante et caractéristique, d'acide succinique (1). L'acide caproïque $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$, par l'acide azotique, donne les acides acétique et succinique; avec l'acide œnanthylique,

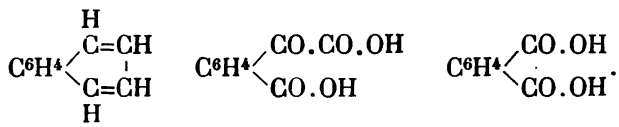
$$CH^3.CH^2.CH^3(CH^2)^3CO.OH$$

on a les acides propionique et succinique. Il se forme peut-être des acides cétoniques qui se décomposent ensuite comme l'indique la formule :

$$\begin{array}{lll} CH^2.CH^3 & +OH+O^2-H^2O = & CH^3.CO.OH \\ \diagup & & \\ CO & & CH^2.CO.OH \\ \diagdown & & | \\ CH^2.CH^2.CO^2H+OH & & CH^2.CO.OH \end{array}$$

Il se peut que la décomposition des différents carbures aromatiques, par l'oxydation, soit précédée de la formation de cétones. Tout ce que nous savons, c'est que l'oxydation de l'éthylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH^3$ donne la cétone $C^6H^5.CO.CH^3$ (cétophénone).

L'oxydation de la naphtaline en acide phtalique, comme l'expérience le prouve, ne se fait pas directement, il se forme un acide cétonique comme produit intermédiaire :



Naphtaline. Ac. cétonique. Ac. *o*.-phtalique.

Le meilleur oxydant à employer est le mélange chromi-

(1) Les sels d'argent des acides gras se décomposent en partie par la distillation sèche, cette décomposition peut se formuler par l'équation :

$$2nC^nH^{2n-1}O^2Ag = (2n-1)C^nH^{2n}O^2 + CO^2 + (n-1)C + 2nAg.$$

Les sels des acides diatomiques, comme l'acide fumarique, se décomposent entièrement par l'iode. L'oxygène mis en liberté oxyde l'anhydride formé suivant l'équation $C^4H^2O^4Ag^2 + I^2 = 2AgI + C^4H^2O^3 + O$.

que (1); la solution acétique d'acide chromique donne principalement la naphtoquinone $C^{10}H^6O^2$.

Nous avons montré que, pendant l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, les groupes C^nH^{2n+1} comme CH^3 se transforment en CO.OH; le groupe C^6H^5 se comporte pareillement, et le diphényle donne l'acide benzoïque.

L'oxydation des combinaisons hydrogénées aromatiques donne des résultats intéressants : l'acide quinique,

$$C^6H^7(OH)^4CO^2H$$

par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique se transforme en quinone; qui fut ainsi découverte par Woskresensky (2).

Le chlorhydrate d'α-tétrahydro-naphtylamine,

$$AzH^2.C^{10}H^7.H^4$$

par le permanganate donne l'acide adipique $C^6H^{10}O^4$ (environ 18 0/0).

Le benzène, par le chlorate de potasse et l'acide sulfurique, donne l'acide β-trichloro-acétyle-acrylique,

$$CCl^3.CO.CH=CH.CO^2H$$

(aussi nommé trichlorophénomalique) que l'on a pris à tort pour la trichloro-hydroquinone.

Les dérivés azoïques s'oxydent avec rupture de leur molécule. Il est probable que l'azobenzène $C^6H^5Az=Az.C^6H^5$ (3) longtemps chauffé en tube scellé avec la solution acétique chromique se change en nitrobenzène $C^6H^5AzO^2$ (?) (4).

---

(1) La quinoléine $C^4H^4.C^5H^3Az$ se comporte comme la naphtaline et donne naissance à l'acide dicarbopyridique $(CO^2H)^2C^5H^3Az$.

(2) A. Woskresensky, *Sur l'acide quinique et la découverte d'un nouveau produit : la quinone.* Saint-Pétersbourg, 1839. (En russe.)

(3) Pétrieff, *Matériaux pour l'étude de l'azobenzène.* Odessa, 1872. (En russe.)

(4) Voir *J. soc. phys.-chim. russe*, **18**, 387.

§ II

OXYDATION INDIRECTE

I. — Remplacement d'un halogène par le groupe OH.

Cette réaction, qui donne lieu à la formation d'un alcool, se fait par l'action de l'eau seule; ordinairement il faut chauffer en tube scellé.

Si l'alcool formé est soluble dans l'eau, on le sépare par le carbonate de potassium.

Les combinaisons tertiaires perdent plus facilement leur halogène que les combinaisons secondaires qui, à leur tour, le perdent plus facilement que les primaires. L'iodure tertiaire d'amyle se transforme déjà nettement en alcool correspondant lorsqu'on l'agite avec l'eau froide :

$$(CH^3)^2(C^2H^5)Cl \quad \text{donne} \quad (CH^3)^2C^2H^5.C.OH$$

$(C^6H^5)^3CBr$ se comporte de même.

L'iodure d'isopropyle $(CH^3)^2CHI$ se transforme en alcool isopropylique $(CH^3)^2CH.OH$, seulement en le chauffant longtemps avec une grande quantité d'eau et sous pression.

Le changement de l'iodure d'isobutyle $(CH^3)^2CH.CH^2I$ (1) et du chlorure d'isoamyle primaire $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2Cl$ a lieu encore plus difficilement.

Ce mode d'obtention des alcools n'est applicable que dans les cas où le composé halogéné ne donne pas facilement une combinaison non saturée par perte d'acide chlorhydrique.

Dans tous les cas il est prudent de prendre un excès d'eau pour s'opposer à la formation de corps non saturés. L'iodure de β-hexyle $CH^3(CH^2)^3CHI.CH^3$ avec peu d'eau donne de l'hexylène et de l'acide iodhydrique; avec un grand excès, on a l'alcool,

$$CH^3(CH^2)^3CH.OH.CH^3.$$

(1) L'iodure d'isobutyle avec l'oxyde d'argent et l'eau, au lieu de donner l'alcool correspondant, donne l'alcool butylique tertiaire.

Quelquefois il se forme des produits accessoires. En chauffant le bromure d'éthyle, avec peu d'eau, à 200°, on a, en même temps que l'éthylène C^2H^4 et l'acide bromhydrique, de l'oxyde d'éthyle $C^2H^5.O.C^2H^5$, par suite de l'action du bromure d'éthyle sur l'alcool.

Pour décomposer les iodures, on évite les tubes scellés en prenant des oxydes (PbO,Ag^2O,HgO), l'hydrate BaO^2H^2, des carbonates (K^2CO^3,Na^2CO^3). L'oxyde d'argent est particulièrement avantageux pour les iodures qui donnent facilement des composés non saturés, car cette réaction a lieu sans qu'on ait besoin de chauffer. Les autres hydrates et les carbonates n'agissent bien qu'à l'ébullition, et amènent toujours la formation de combinaisons non saturées (voir p. 96). Dans certains cas, lorsque ces dernières ne peuvent pas se former, le remplacement de l'halogène par OH s'effectue par les hydrates des métaux alcalins. Ainsi l'acide monochloracétique $CH^2Cl.CO^2H$, par la potasse se transforme en acide glycolique $CH^2(OH).CO^2H$.

S'il existe plusieurs atomes d'halogènes dans la molécule, ils se substituent généralement tous d'un coup, qu'ils soient fixés à un même carbone, ou à plusieurs atomes de carbone.

Ainsi le chlorure de benzylène $C^6H^5.CHCl^2$ fournit l'aldéhyde benzoïque (le meilleur procédé consiste à le chauffer avec de l'acide oxalique desséché) (1).

Le phényl-chloroforme $C^6H^5.CCl^3$, avec l'eau à 150°, donne très facilement de l'acide benzoïque, et l'action de la soude sur l'éther de l'acide lactique trichloré $CCl^3.CH.OH.CO^2H$ est le moyen le plus commode pour obtenir l'acide tartronique $CH.OH(CO^2H)^2$.

De même le chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$ donne le glycol (2), et la trichlorhydrine $CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl$ avec 20 parties d'eau, à 160°, donne la glycérine.

Quelquefois on ne peut enlever tous les halogènes; l'acide

(1) L'acide α-dichloropropionique se comporte de la même façon.

(2) Lorsqu'on chauffe avec de l'eau $C^nH^{2n}Br^2$, quelquefois, au lieu d'obtenir le glycol correspondant, on obtient une aldéhyde ou une cétone.

dibromo-propionique $CH^2Br.CHBr.CO^2H$ par l'ébullition avec l'eau et l'oxyde d'argent se transforme seulement en acide bromo-hydracrylique,

$$CH^2(OH)CHBr.CO^2H.$$

Pour la préparation des glycols, surtout des homologues inférieurs, on fait bouillir la combinaison halogénée avec un grand excès d'eau au réfrigérant ascendant et la quantité théorique de carbonate de potassium. Avec l'eau seule, la transformation se fait lentement et il faut opérer sous pression. Le rendement augmente avec la quantité d'eau, mais on arrive difficilement à 50 0/0 de la quantité théorique, parce qu'il y a toujours une partie de la combinaison qui se transforme en corps non saturé.

L'introduction de OH peut se faire d'une autre façon par l'action d'un sel d'argent (ou d'un autre métal) d'un acide quelconque; on obtient d'abord un éther que l'on saponifie ensuite.

Pendant le remplacement d'un halogène par OH dans les produits de substitution des acides carboxylés, il y a souvent dégagement d'acide chlorhydrique (voir p. 96). Les meilleurs résultats s'obtiennent en chauffant longtemps avec de l'eau seule.

Quand l'halogène se trouve dans un noyau aromatique, pour le remplacer par OH, il faut le fondre avec la potasse. Cependant le mono-iodo-benzène, par ce procédé, ne fournit pas trace de phénol.

Le remplacement a lieu plus facilement si, dans la combinaison, à côté de l'atome d'halogène, il y a un autre atome d'halogène ou un groupe OH, AzO^2, CO^2H. Ainsi le bibromo-toluène $C^6H^3\begin{cases}CH^3\ (1)\\Br\ (3)\\Br\ (5)\end{cases}$ avec peu d'eau, en tube scellé, donne l'orcine $C^6H^3\begin{cases}CH^3\ (1)\\OH\ (3)\\OH\ (5)\end{cases}$. L'*o.*-iodophénol $C^6H^4I.OH$, par fusion avec la potasse, donne la pyrocatéchine $C^6H^4<\begin{matrix}OH\ (1)\\OH\ (2)\end{matrix}$ et l'acide *m.*-chlorobenzoïque donne l'acide *m.*-oxybenzoïque.

Le chlorure de carbone, C^6Cl^6, chauffé avec de la glycérine et de la soude caustique, se transforme en C^6Cl^5OH, et par l'eau à 200°, en $C^6H^4.OH_{(1)}.OH_{(2)}$ (pyrocatéchine).

Il arrive souvent dans ces fusions avec la potasse qu'il y a transposition moléculaire, soit par suite d'une action trop prolongée ou d'une température élevée. Les bromophénols *ortho* (1.2) et *méta* (1.3) fondus avec la potasse donnent tous deux de la pyrocatéchine $\overset{(1)}{OH}.\overset{(2)}{OH}$ et de la résorcine $\overset{(1)}{OH}.\overset{(3)}{OH}$. L'alcali en fusion se comporte parfois comme un réducteur ou un oxydant, et alors on peut expliquer la transposition moléculaire par deux réactions successives d'oxydation et de réduction. L'*o.*-bromophénol $C^6H^4{<}^{OH\,(1)}_{Br\,(2)}$ se transformerait d'abord en $C^6H^3{<}^{OH\,(1)}_{Br\,(2)}_{OH\,(3)}$, et ensuite en résorcine $C^6H^4{<}^{OH\,(1)}_{OH\,(3)}$.

La présence du groupe AzO^2 facilite l'échange des halogènes avec OH, surtout quand les deux substituants sont en position *ortho* (1.2) ou *méta* (1.4). Dans ces derniers cas l'influence est si grande qu'on peut transformer le nitrochlorobenzène $C^6H^4{<}^{Cl\,(1)}_{AzO^2\,(2)}$ en *o.*-nitrophénol $C^6H^4{<}^{OH\,(1)}_{AzO^2\,(2)}$ en la chauffant légèrement dans un tube avec un alcali ; s'il y a deux groupes AzO^2, une ébullition avec le carbonate de sodium suffit pour enlever l'halogène et le remplacer par OH, comme par exemple le dichlorodinitrobenzène,

$$C^6H^2.\overset{(1)}{Cl}.\overset{(2)}{AzO^2}.\overset{(4)}{Cl}.\overset{(6)}{AzO^2},$$

qui, dans ces conditions, donne le chlorodinitrophénol

$$C^6H^2.\overset{(1)}{OH}.\overset{(2)}{AzO^2}.\overset{(4)}{Cl}.\overset{(6)}{AzO^2}.$$

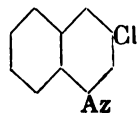
Il peut arriver, avec les composés chloronitrés, que l'un des groupes AzO^2, s'il y en a plusieurs, se change aussi en OH.

Parmi les autres composés aromatiques qui échangent facilement leur halogène, se trouvent les bromo-anthraquinones et les produits halogénés de la quinoléine (dans le noyau pyridi-

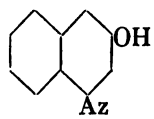
que). Ainsi la monobromo-anthraquinone $C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H^3Br$, à une température modérée (1), donne, par fusion avec la potasse, la monooxy-anthraquinone (1.2),

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H^3.OH.$$

L'α-chloroquinoléine :



se distingue de ses isomères en ce qu'avec l'eau à 120°, elle donne :



tandis que les β et γ chloroquinoléines ne subissent ce changement que par la potasse, à 220°.

Les chlorures d'acides organiques tels que les chlorures de benzoyle $C^6H^5.COCl$, d'acétyle $CH^3.COCl$, changent facilement leur chlore en OH, par l'action de l'eau froide.

Les chlorures des acides sulfoniques se comportent comme des corps très stables, et pour les transformer en leurs acides correspondants il faut une ébullition prolongée avec l'eau, ou pour accélérer, avec des hydrates ou oxydes métalliques.

Dans les composés analogues à $(CH^3)^3SI$, l'halogène se remplace par OH, à l'aide de l'oxyde d'argent hydraté récemment préparé. Les halogènes reliés à l'azote se comportent de même.

$$2(CH^3)^4AzI + Ag^2O + H^2O = 2(CH^3)^4Az.OH + 2AgI.$$

Les dérivés chlorés des amines se décomposent plus difficilement que les composés iodés. Ainsi $AzCl\begin{matrix}CH^2.C^6H^5\\C^6H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}$ (formé

(1) L'oxydation est plus profonde si la température est plus élevée.

par l'action du chlorure de benzyle sur diméthylaniline) ne se transforme aucunement en hydrate correspondant par l'oxyde d'argent hydraté. Dans ce cas particulier, on est obligé de faire le dérivé sulfonique, que l'on décompose ensuite par une quantité théorique de baryte.

Lorsque, dans un sel d'amine, un halogène est fixé au carbone, il est remplaçable par OH à l'aide de l'oxyde d'argent humide, ou bien il se dégage sous forme d'hydracide :

$$\begin{matrix} CH^2I \\ (CH^3)^3 \end{matrix} \!\! > AzI \quad \text{donne} \quad \begin{matrix} CH^2.OH \\ (CH^3)^3 \end{matrix} \!\! > Az.OH.$$

II. — Oxydation par l'intermédiaire des dérivés de l'ammoniaque (AzH^3).

Le remplacement de AzH^2 par OH a lieu par l'action de l'acide azoteux, des bases ou des acides.

Les azotites des amines se comportent comme l'azotite d'ammoniaque quand on les chauffe avec de l'eau :

$$AzH^4.AzO^2 = Az^2 + H.OH + H^2O,$$
$$RAzH^3.AzO^2 = Az^2 + R.OH + H^2O.$$

Pour transformer AzH^2 en OH, on prépare d'abord le sel azoteux de l'amine (double décomposition entre son chlorhydrate et de l'azotite d'argent $AgAzO^2$), que l'on décompose ensuite par la chaleur. Ou encore on traite l'amine par l'anhydride azoteux Az^2O^3, en présence d'eau, jusqu'à cessation de dégagement de l'azote.

Les amines de la série grasse donnent souvent des produits secondaires. Ainsi la butyle-amine normale $(C^3H^7)CH^2.AzH^2$, outre l'alcool butylique normal, donne aussi l'alcool butylique secondaire $CH^3.CH^2.CH.OH.CH^3$, le butylène $CH^3.CH^2.CH{=}CH^2$ et $(C^4H^9)^2Az.AzO$.

Dans les composés aromatiques, on prépare un sel quel-

conque de la combinaison azoïque que l'on décompose en faisant bouillir avec l'eau (voir p. 40).

On obtient un bon rendement en *m.*-chlorophénol (1.3) de la façon suivante. On dissout dans l'eau l'azotate de *m.*-chloro-aniline $C^6H^4Cl^{(3)}.AzH^{2\,(1)}.AzO^3H$, puis en refroidissant bien, on fait passer un courant de Az^2O^3 jusqu'à saturation; en ajoutant une solution froide concentrée de sublimé, on sépare une combinaison double de mercure, que l'on décompose ensuite par ébullition avec l'eau, jusqu'à cessation de dégagement d'azote. On ajoute de la soude, filtre pour séparer l'oxyde de mercure, puis, de la liqueur filtrée et acidulée, on sépare le chlorophénol par l'éther.

On prépare généralement de la même façon les phénols, les oxyphénols, leurs dérivés chlorés et nitrés, les oxy-aldéhydes, les oxy-cétones; quelques composés bromo et chloro-amidés présentent des exceptions : AzH^2 se remplace non par OH, mais par H. Ainsi, la combinaison diazoïque de la dibromo-aniline $C^6H^{3\,(1)}.AzH^{2\,(2)}.Br^{(3)}.Br^{(4)}$, décomposée par l'eau à l'ébullition, donne le dibromo benzène; la chlorotoluidine $C^6H^2\begin{cases}CH^3\ (1)\\Cl\ (3)\\AzH^2\ (4)\end{cases}$, au lieu de chlorocrésol fournit le chlorotoluène $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\ (1)\\Cl\ (3)\end{matrix}$.

Le groupe AzH^2 des amides, des acides amido-carboxyliques ou sulfoniques présente une grande résistance à Az^2O^3. Ainsi, les amides des acides *méta* et *para*-amidobenzoïques $C^6H^4<\begin{matrix}AzH^2\\CO.AzH^2\end{matrix}$, par l'intermédiaire des diazoïques, se transforment en $C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CO.AzH^2\end{matrix}$, le groupe $CO.AzH^2$ reste sans changement; l'amide *o.*-amido-sulfonique $C^6H^4<\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\SO^2.AzH^2\ (2)\end{matrix}$ se comporte de même (1).

---

(1) Si, dans le noyau aromatique, il n'y a pas de groupe AzH^2, c'est le groupe $SO^2.AzH^2$ qui est attaqué par Az^2O^3. Ainsi :

$C^6H^4<\begin{matrix}AzO^2\ (1)\\SO^2.AzH^2\ (3)\end{matrix}$ se transforme en $C^6H^4<\begin{matrix}AzO^2\ (1)\\SO^2.OH\ (3)\end{matrix}$.

Si, avec le groupe AzH^2, se trouve un élément très négatif, ou un groupe semblable, souvent AzH^2, par l'action des alcalis, est changé en OH avec élimination d'ammoniaque. Beaucoup de combinaisons amido-aromatiques, dans lesquelles AzH^2 est en *ortho* ou en *para* par rapport à AzO^2 se comportent ainsi. Par exemple, la *p.*-nitro-aniline $C^6H^4<^{AzH^2\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$ avec la potasse donne le *p.*-nitrophénol $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$.

Le groupe AzH^2 fixé à CO se transforme facilement en OH par l'action des acides et des alcalis. Ainsi les amides se changent en acides carboxyliques.

La formiamide, avec la potasse concentrée, donne déjà à froid du formiate de potasse avec dégagement d'ammoniaque. Dans d'autres cas, il faut une ébullition prolongée pour que toute l'ammoniaque se dégage. A la place de potasse, on peut prendre la soude, la baryte, la chaux caustique (1).

Les amides des di-acides, par l'ammoniaque bouillante, se transforment en sels ammoniacaux-amides. Exemple :

$CO.AzH^2$	$CO.AzH^2$
$CO.AzH^2$	$CO.OAzH^4$
Oxamide.	Oxamate d'ammoniaque.

Quand les alcalis agissent lentement, on peut chauffer les amides avec l'acide chlorhydrique concentré, au besoin en tube scellé. Mais pour les amides cétoniques $RCO.CO.AzH^2$ il faut opérer avec précaution, car ils se décomposent facilement : $(CH^3)^2CH.CO.CO.AzH^2$, par l'action modérée

---

(1) Le groupe AzH^2 des amides se transforme en OH par l'action de l'acide azotique. Ainsi $CH^3.CO.AzH^2 + AzO^2H = CH^3.CO.OH + Az^2O + H^2O$. Les amides substitués, comme la méthylacétamide, se comportent de la même manière. Par l'action de l'acide azotique sur la diméthylacétamide, il se forme, en même temps que l'acide acétique, de la diméthylnitramine

$$CH^3.CO.Az(CH^3)^2 + AzO^2H = CH^3.CO.OH + (CH^3)^2Az.AzO^2.$$

de l'acide chlorhydrique, fournit, en même temps que l'acide $(CH^3)^2CH.CO.CO^2H$, beaucoup d'acide isobutyrique $(CH^3)^2CH.CO^2H$.

Les amides des acides sulfoniques, par l'acide chlorhydrique à 150°, se transforment en acides sulfoniques; il peut même y avoir, si la réaction est énergique, enlèvement du groupe $SO^2.OH$. Le groupe $SO^2.AzH^2$ présente une plus grande résistance aux alcalis.

La transformation de **>Az.OH** en **O** a lieu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les isonitroso et les aldoximes, en chauffant s'il est nécessaire; on peut aussi employer un acide plus faible comme l'acide acétique :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3.C{=}Az.OH\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}}_{\text{Acide } \gamma\text{-isonitrosovalérique.}} + H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CO.CH^3\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}}_{\text{Acide } \beta\text{-acétylpropionique.}} + AzH^3O.$$

Les isonitroso se décomposent de la même façon par l'action de l'azotite d'amyle :

$$C^6H^5.CO.C(Az.OH)CH^3 + AzO.O.C^5H^{11} = C^6H^5.CO.CO.CH^3 + C^5H^{11}.OH + Az^2O.$$

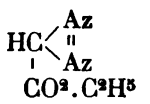
La transformation de **>AzH** en **O** s'opère quelquefois par l'eau à la température ordinaire et aussi en chauffant avec un acide étendu. Les amido-éthers (action des alcools sur les nitriles) se décomposent très facilement.

$$\underbrace{HC\begin{matrix}\nearrow AzH\\ \searrow O.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Imidoformiate d'éthyle.}} + H^2O = \underbrace{HCO.O.C^2H^5}_{\text{Formiate d'éthyle.}} + AzH^3.$$

On peut transformer les nitriles en éthers d'acides par l'intermédiaire des imido-éthers. L'éther benzoyle-formique s'obtient très facilement en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans une solution froide de cyanure de benzoyle $C^6H^5.CO.CAz$ dans l'alcool. Le liquide laissé au repos plusieurs jours, on sépare l'éther avec l'eau.

L'eau de baryte à l'ébullition, en transformant la guanidine en urée, donne également lieu au changement de AzH en O.

La transformation de **Az=Az** en **HOH** se fait par l'ébullition prolongée, avec l'eau, des éthers des acides diazoïques de la série grasse. L'éther de l'acide diazo-acétique,



donne l'éther de l'acide glycolique.

III. — Changement du groupe $SO^2.OH$ en OH.

(Changement de H en OH par l'intermédiaire des dérivés sulfoniques.)

Cette réaction, souvent employée dans la série aromatique, a lieu par la fusion des dérivés sulfoniques avec la potasse caustique, suivie d'une décomposition par un acide.

$$\underbrace{C^6H^5.SO^2.OK}_{\text{Benzène-sulfonate de potassium.}} + \underbrace{2KHO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^6H^5.OK}_{\text{Phénate de potassium.}} + \underbrace{SO^3K^2}_{\text{Sulfite.}} + \underbrace{H^2O.}_{\text{Eau.}}$$

Le dérivé sulfoconique est chauffé dans un creuset d'argent ou de nickel dans des vapeurs de naphtaline ou d'anthracène avec de la potasse solide additionnée d'un peu d'eau. Le temps de la fusion varie entre quelques minutes et quelques heures, et la température entre 160 et 300°. Le rendement en phénol augmente avec la température et la quantité d'alcali. Avec 6 molécules de KOH sur $C^6H^5.SO^2.OK$ et une heure de chauffe, on arrive à un rendement de 94 0/0 de la théorie. L'instant où il faut arrêter la fusion ne se reconnaît pas toujours facilement. La réaction terminée, la masse fondue est dissoute dans l'eau et acidulée; si rien ne se sépare, on épuise par l'éther.

Au lieu de prendre l'acide sulfonique libre, on peut prendre

le sel de plomb, que l'on prépare souvent pour la purification de l'acide (1).

Si l'on a deux groupes sulfoniques dans la même molécule, on peut avec de la précaution en transformer un seul; une réaction plus énergique les transforme tous les deux :

$C^6H^4<^{SO^3H\ (1)}_{SO^3H\ (3)}$ à 170-180° se change en $C^6H^4<^{SO^3H\ (1)}_{OH\ (3)}$.

Acide benzène-disulfonique. — Acide phénol-sulfonique.

Souvent les fusions avec la potasse amènent des transpositions moléculaires. Avec l'acide

$C^6H^4<^{SO^3H\ (1)}_{OH\ (4)}$

P.-phénolsulfonique.

on obtient la résorcine,

$C^6H^4<^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$.

On peut expliquer ce fait par deux réactions successives : oxydation et réduction (voir p. 23).

Le groupe CH^3 s'oxyde parfois par fusion avec la potasse (voir p. 23).

$C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{SO^3H\ (2)}$ donne $C^6H^4<^{CO^2H\ (1)}_{OH\ (2)}$.

Acide *o.*-toluène-sulfonique. — Acide *o.*-oxy-benzoïque.

La potasse peut se remplacer par la soude; mais comme cette dernière agit moins énergiquement, il faut fondre plus longtemps et à une température plus élevée.

Changement de **S** en **O**. — Ce remplacement (échange de 2 atomicités avec C) s'effectue facilement par les oxydes ou

---

(1) Quand on fond une substance aromatique avec la potasse en présence de matières oxydantes, il peut y avoir oxydation d'un hydrogène du noyau aromatique. C'est ainsi que l'on prépare les hydroxy-anthraquinones (alizarines).

les sels des métaux lourds (PbO, HgO, $AgAzO^3$, solution ammoniacale d'un sel d'argent), et quelquefois aussi par les alcalis. La thiophénylurée donne la phénylurée :

$$\underbrace{CS<^{AzH^2}_{AzH.C^6H^5}}_{\text{Thiophénylurée.}} \qquad \underbrace{CO<^{AzH^2}_{AzH.C^6H^5}}_{\text{Phénylurée.}}$$

par ébullition en solution aqueuse ou alcoolique avec PbO ou un précipité frais de HgO.

Par l'azotate d'argent, la réaction n'est pas toujours complète, il se forme des composés intermédiaires. Avec l'allylthio-urée, il se précipite d'abord $CS<^{AzH^2}_{AzHC^3H^5}$ AzO^3Ag, qui, par un chauffage modéré avec $AgAzO^3$, se décompose en

$$CO<^{AzH^2}_{AzH.C^3H^5} + Ag^2S + 2AzHO^3;$$

de temps en temps on neutralise avec l'eau de baryte.

Les acides dithioniques, comme $C^6H^5.CS^2H$, perdent S par ébullition avec une solution alcoolique de potasse.

Pour l'oxydation qui se présente comme une fixation d'eau, voir chapitre V.

CHAPITRE II

RÉDUCTIONS

I. — Remplacement de OH, d'un radical, d'un élément ou groupe quelconque par l'hydrogène.

REMPLACEMENT DE L'OXHYDRILE OH PAR L'HYDROGÈNE H.

Réduction des acides.

Dans certains cas, on transforme les acides en aldéhydes par remplacement de OH par H. L'acide benzoïque et l'acide oxybenzoïque se comportent ainsi. Le premier, par l'amalgame de sodium en présence d'eau, donne l'aldéhyde benzoïque ; mais le second se transforme en alcool correspondant. Le moyen indirect qui conduirait au même résultat consiste à chauffer le sel de l'acide avec un formiate, ou à réduire les chlorures ou les anhydrides d'acides. Dans ce dernier cas, par une réduction énergique, on arrive aux alcools correspondants (1). Sous l'influence d'agents plus énergiques, tels que l'acide iohydrique, les acides se transforment en hydrocarbures par changement de CO.OH en CH^3. C'est

(1) A. ZAYTZEFF, *Nouvelle Méthode de transformation des acides gras en alcools correspondants.* Kazan, 1870. (En russe.)

La réduction du chlorure de succinyle (par l'amalgame de sodium et l'acide acétique) ne donne pas l'aldéhyde correspondant, mais la lactone de l'acide γ-oxybutyrique. Le chlorure de phtalyle se comporte de même.

ainsi que l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$ donne un hydrocarbure $C^{18}H^{38}$, et l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ donne le toluène C^7H^8.

D'après M. Berthelot, la réduction à l'aide de l'acide iodhydrique s'opère de la façon suivante : on chauffe l'acide dans un bain d'huile à 200-280° avec 20 à 30, ou même 80 à 100 fois son poids d'acide iodhydrique (D = 1,8 à 2). On ouvre les tubes de temps en temps pour laisser échapper les gaz, que l'on recueille sur le mercure quand on veut les analyser ; mais alors, vu la grande pression qui existe dans les tubes, on les ouvre d'une façon particulière.

La réduction des acides gras, et des produits dérivant de l'action du perchlorure de phosphore sur les cétones, s'opère ainsi, d'après Kraft : on met dans chaque tube 2 à 4 grammes d'acide avec une quantité triple ou quadruple d'acide iodhydrique (D = 1,7) et un tiers de phosphore rouge ; on chauffe de trois à cinq heures à 210-240°, puis on ouvre ; on y ajoute un peu de phosphore et on rechauffe de nouveau entre 210-240°. On renouvelle cette opération deux à trois fois, et à la fin on met de l'eau pour décomposer l'iodure de phosphore qui s'est formé. Les hydrocarbures sont enlevés par la vapeur d'eau, puis chauffés avec une solution d'alcali caustique.

On sait peu de choses sur la réduction des amides et des imides. L'amalgame de sodium sur l'acétamide donne un peu d'alcool. L'action du sodium et de l'alcool amylique sur la phtalimide réduit les deux groupes CO :

$$\underbrace{C^6H^4{<}^{CO}_{CO}{>}AzH}_{\text{Phtalimide.}} \text{ se transforme en } C^6H^4{<}^{CH^2}_{CH^3}.AzH^2.$$

Réduction des aldéhydes.

Les aldéhydes se transforment en alcools par l'action de l'amalgame de sodium en solution aqueuse acidulée (SO^4H^2) ; l'alcool formé s'enlève par distillation, le produit distillé étant traité par le carbonate de potassium.

Les aldéhydes grasses supérieures, qui se dissolvent diffi-

cilement dans l'eau, sont réduites par le zinc en poudre en solution dans l'acide acétique cristallisable. Seulement, comme on obtient à la fin de la réaction, au lieu de l'alcool, l'éther acétique correspondant, il faut saponifier ce dernier.

Les dérivés de substitution chlorés des aldéhydes, tels que le chloral, sont réduits en alcools correspondants par le zinc-éthyle. Le chloral donne ainsi l'alcool trichloré.

Pour réduire les aldéhydes aromatiques, on les met en suspension dans l'eau ou en dissolution dans l'alcool étendu (1).

On peut se servir pour cette réduction d'une solution alcoolique de potasse :

$$\underbrace{2C^6H^5.CHO}_{\text{Aldéhyde benzylique.}} + KHO = \underbrace{C^6H^5.CH^2.OH}_{\text{Alcool benzylique.}} + \underbrace{C^6H^5.CO^2K}_{\text{Benzoate de potassium.}}.$$

Les aldéhydes aromatiques se changent aussi en amines par l'action du formiate d'ammoniaque ; exemple : transformation de l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5.CHO$ en benzylamine $C^6H^5.CH^2.AzH^2$.

Par l'action prolongée, à 130-150°, d'une solution concentrée d'acide iodhydrique et de phosphore rouge, les aldéhydes se changent en hydrocarbures (remplacement de **CHO** par CH^3) (2) :

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\text{Ald. benzylique.}} \qquad \underbrace{C^6H^5.CH^3}_{\text{Toluène.}}.$$

Réduction des cétones et des quinones.

La transformation du groupe **CO** en **CH.OH** ou $\overset{|}{C}.OH$, et l'obtention des alcools et des phénols à l'aide des cétones et des quinones, a lieu sous l'action du sodium, de son amalgame en présence d'eau, par ébullition avec une solution alcoolique

(1) Il peut se former des produits de condensation.

(2) Pour l'action des hydracides sur l'oxyde de méthylène, voir *J. soc. phys.-chim. russe*, **19**, 169.

de potasse en présence de zinc en poudre, et même sous l'action de l'acide sulfureux (1).

La cétone, dissoute dans l'éther ou le benzène, est mise dans un vase avec de l'eau ; on jette ensuite de petits morceaux aplatis de sodium métallique qui se maintiennent entre les deux liquides. Généralement il faut modérer la réaction énergique en refroidissant. L'odeur de la cétone disparue, on enlève la couche supérieure et l'on isole l'alcool formé par cristallisation ou distillation. Il se forme des produits de condensation.

Les acides cétoniques se comportent comme les cétones ; l'acide pyruvique donne l'acide lactique par l'amalgame de sodium en présence d'eau :

$$\underbrace{CH^3.CO.CO^2H}_{\text{Acide pyruvique.}} + H^2 = \underbrace{CH^3.CH.OH.CO^2H}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Pour éviter la décomposition de certains acides cétoniques par l'alcali, il faut éviter toute élévation de température et neutraliser de temps à autre par un acide.

Dans certains cas, par la réduction des acides cétoniques, on obtient des anhydrides-lactones au lieu d'oxy-acides, et quelquefois ces derniers, qui s'étaient formés d'abord, se réduisent à leur tour (2).

La transformation du groupe **CO** en CH^2 et la formation des hydrocarbures à l'aide des cétones a lieu par l'action de l'acide iodhydrique dans les mêmes conditions que pour les aldéhydes, ou par la distillation avec la poudre de zinc.

La $\underbrace{(C^6H^5)^2CO}_{\text{Benzophénone.}}$ donne le $\underbrace{(C^6H^5)^2CH^2}_{\text{Diphényl-méthane.}}$ (3).

---

(1) La quinone $C^6H^4O^2$ se transforme facilement en hydroquinone, à tel point que dans une solution alcoolique sous l'influence de la lumière solaire la quinone réduit l'alcool en aldéhyde.

(2) La benzophénone *m*.-carboxylée $C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H$, par l'amalgame de sodium se transforme en benzhydrol-*m*.-carboxylé $C^6H^5.CH(OH).C^6H^4.CO^2H$ et en acide $C^6H^5.CH^2.C^6H^5.CO^2H$.

(3) La cétophénone $C^6H^5.CO.CH^3$, traitée par l'acide iodhydrique, ne fournit pas l'éthylbenzène $C^6H^5.CH^2.CH^3$, mais des produits de condensation.

Réduction des alcools.

La réduction des alcools (changement de **OH** en **H**) a lieu généralement d'une façon indirecte.

La réduction des phénols (comme changement du phénol $C^6H^5.OH$ et du pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$ en C^6H^6) s'opère par la distillation avec la poudre de zinc ou par le pentasulfure de phosphore. Les oxypyridine et quinoline se réduisent aussi par la poudre de zinc.

L'alcool cuminique $C^6H^4<\begin{matrix}CH(CH^3)^2\ (4)\\CH^2.OH\ (1)\end{matrix}$, par distillation avec le zinc, donne le cymène $C^6H^4<\begin{matrix}(CH^2.CH^2.CH^3)\ (4)\\CH^3\ (1)\end{matrix}$.

Certaines réductions d'alcools aromatiques sont accompagnées d'une oxydation ; l'alcool benzylique, par une solution alcoolique de potasse, donne du toluène et de l'acide benzoïque. Les éthers simples des alcools aromatiques se dédoublent par la chaleur en aldéhydes et hydrocarbures : l'éther simple de l'alcool benzylique donne l'aldéhyde benzylique et le toluène

$$\begin{matrix}C^6H^5.CH^2\\C^6H^5.CH\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\\H\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\\O\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5.CH^3\\C^6H^5.CHO\end{matrix}.$$

L'acide iodhydrique et le phosphore rouge, à chaud, offrent un bon moyen de réduction, pour les alcools de la série grasse et ceux de la série aromatique, qui ont le groupe OH dans une chaîne latérale ainsi que pour les oxyacides.

Les lactones aromatiques ou phtaléines sont également réduites par la poudre de zinc en solution alcaline et donnent les phtalines.

L'oxyde d'éthylène se transforme facilement en alcool par l'amalgame de sodium

$$\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!O + H^2 = \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^3\end{matrix}.$$

On peut considérer cette réaction comme une réduction

suivie d'une fixation d'eau. Le phénomène inverse, réduction avec élimination d'eau, s'effectue par ébullition des alcools polyatomiques avec l'acide formique. Il se forme d'abord une monoformine qui se dédouble avec dégagement d'eau et d'acide carbonique ; c'est ainsi que l'alcool allylique se prépare avec la glycérine.

Les alcools cétoniques, par le zinc en poudre en solution acétique, ont leur groupe alcoolique réduit ; mais en liqueur alcaline, c'est le groupe CO. Comme exemple, la benzoïne, dans le premier cas, se transforme en désoxybenzoïne (1) ; dans le deuxième, en hydrobenzoïne :

$CO.C^6H^5$	$CO.C^6H^5$	$OH.CH.C^6H^5$
$HO.CH.C^6H^5$	$CH^2.C^6H^5$	$OH.CH.C^6H^5$
Benzoïne.	Désoxybenzoïne.	Hydrobenzoïne.

Remplacement des halogènes *par* l'hydrogène.

Ce remplacement a lieu sous l'action d'un grand nombre de réducteurs : amalgame de sodium en présence d'eau, métaux en présence d'acides, poudre de zinc en présence d'alcali, acide iodhydrique seul ou en présence de phosphore rouge. Ce dernier moyen est très énergique (voir p. 33). Ainsi $C^8H^{17}.CCl^2.CH^3$, chauffé en tube scellé avec ce mélange, se transforme complètement en hydrure de décyle $C^{10}H^{22}$. Pour remplacer l'iode par l'hydrogène, on se sert avec avantage du couple zinc-cuivre.

C'est même le meilleur moyen de préparer le méthane. Dans un

---

(1) La désoxybenzoïne, par les réducteurs, fournit en partie la pinacone correspondante et en partie l'alcool secondaire qui, sous l'influence de l'acide acétique, perd de l'eau et donne le carbure :

$\left[\begin{matrix}C^6H^5.C.OH\\ \vert\\ C^6H^5.CH^2\end{matrix}\right]^2$	$C^6H^5.CH.OH$ $\vert$ $C^6H^5.CH^2$	$C^6H^5.CH$ $\Vert$ $C^6H^5.CH$
Pinacone.	Alcool.	Stilbène.

ballon rempli de couple zinc-cuivre, on verse une solution alcoolique d'iodure de méthyle. On ferme avec un bouchon muni d'un tube de dégagement, et on chauffe légèrement au bain-marie. Le gaz se dégage, et en réglant convenablement la température on obtient un courant lent et régulier de gaz des marais, contenant seulement une petite quantité de vapeurs alcooliques et d'iodure de méthyle. 2 centimètres cubes de CH^3I donnent 700 centimètres cubes de CH^4. La réaction peut s'exprimer par l'équation :

$$CH^3I + Zn + H^2O = Zn\langle^{I}_{OH} + CH^4.$$

Pour remplacer les halogènes dans le noyau aromatique, il faut l'amalgame de sodium en présence d'eau, ou l'acide iodhydrique et le phosphore en tubes scellés. Les métaux en présence des acides réagissent rarement et très lentement. Au contraire, les halogènes des chaînes latérales se substituent très facilement. Le chlore, dans le noyau pyridique, s'en va par l'étain et l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^5H^3ClAz.CO^2H}_{\text{Acide chloronicotianique.}} \text{ devient } \underbrace{C^5H^4Az.CO^2H}_{\text{Acide nicotianique.}}.$$

Également dans les chlorures des acides organiques, l'haloïde se remplace facilement.

C'est ainsi que se comportent les chlorures des acides sulfoniques : $R.SO^2Cl$, par exemple, se transforme en $R.SO^2H$; la réduction doit avoir lieu en solution alcaline ; en solution acide, la réduction va plus loin, et on obtient du mercaptan R.SH. Quelquefois la réduction est accompagnée d'une rupture de la molécule. Le chlorosulfocymène $C^{10}H^7.SO^2Cl$, par l'amalgame de sodium, donne le cymène $C^{10}H^8$ et SO^2.

Il est facile d'enlever le brome combiné à l'oxygène dans les dérivés, comme le phénol bromé $C^6H^5.OBr$. Le tribromophénolbromé $C^6H^2Br^3.OBr$ perd son brome par ébullition avec l'alcool pour donner le tribromophénol $C^6H^5Br^3.OH$.

Plusieurs atomes d'halogènes peuvent être successivement remplacés dans les combinaisons qui les renferment.

Si dans un composé de la série grasse, les halogènes se trouvent près des atomes de carbone voisins, il n'est pas rare que dans la réduction, au lieu d'un remplacement, il y ait rupture de la molécule avec formation de composés non saturés. Ils sont réduits partiellement par l'acide iodhydrique

$CH^3.CHCl.CH^2Cl$	donne	$CH^3.CHCl.CH^3$
Chlorure de propylène.		Chlorure d'isopropyle.
$CH^3.CHBr.CH^2Br$	—	$CH^3.CHBr.CH^3$
Bromure de propylène.		Bromure d'isopropyle.

Le composé $CH^3.CHCl.CH^2I$, traité par la quantité théorique d'acide iodhydrique, se transforme en chlorure d'isopropyle $CH^3.CHCl.CH^3$; avec un excès, on a l'iodure d'isopropyle $CH^3.CHI.CH^3$.

Remplacement de **CAz** par **H** (voir p. 44).

Remplacement de **AzO²** par **H** (voir p. 46). — Par l'intermédiaire des composés diazoïques, voir le remplacement de Az=AzR par H.

Remplacement de **AzO** par **H**. — Il a lieu par ébullition des composés nitrosés avec l'acide chlorhydrique concentré. Ainsi, la nitrosodiméthylamine $(CH^3)^2Az.AzO$ se transforme en sel de diméthylamine $(CH^3)^2AzH$. Le même résultat s'obtient par une solution alcoolique de potasse caustique ou par certains réducteurs (voir p. 45).

Remplacement de **AzH²** par **H**. — Directement cette réaction se produit rarement. L'éthylamine à 275° avec l'acide iodhydrique se décompose selon l'équation :

$$C^2H^5.AzH^2 + 3HI = C^2H^6 + AzH^4I + I^2.$$

Par l'intermédiaire des dérivés azoïques, voir le remplacement de Az=Az R par H.

REMPLACEMENT DE **Az = Az.R** PAR **H.** — Ce remplacement se produit souvent. Dans une solution acide de sulfate ou d'azotate d'une amine on fait passer lentement Az^2O^3 (il est bon de prendre des quantités théoriques). Le sel du dérivé diazoïque qui s'est formé (sulfate de diazobenzène $C^6H^5.Az{=}Az.O.SO^2.OH$, par exemple) est isolé par l'alcool et l'éther, et décomposé par ébullition avec l'alcool absolu selon l'équation :

$$C^6H^5.Az{=}Az.O.SO^2.OH + CH^3.CH^2.OH = C^6H^6 + Az^2 + SO^4H^2 + CH^3.CHO.$$

On peut se dispenser de séparer le sel de diazo. La combinaison amidée est dissoute dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool; on y ajoute la quantité théorique d'une solution aqueuse concentrée d'un nitrite alcalin ou un excès d'azotite d'éthyle ou d'amyle.

Les chlorures de diazo se décomposent de la même façon au moyen du sel d'étain. Si on ajoute un excès de chlorure stanneux à une solution étendue et refroidie de chlorure de diazo (1 mol. AzO^2Na, 1 mol. amine, 2 mol. HCl), il se produit la réaction suivante :

$$C^xH^yAz{=}AzCl + SnCl^2 + H^2O = C^xH^{y+1} + SnOCl^2 + HCl + Az^2.$$

Dans cette réaction, il se forme probablement des hydrazines comme composés intermédiaires. Les hydrazines peuvent aussi servir à remplacer Az=Az.R par H, car par leur ébullition avec le sulfate de cuivre elles se décomposent avec dégagement de Az^2. Aussi la phénylhydrazine $C^6H^5.HAz\text{-}AzH^2$ donne le benzène C^6H^6.

Dans certains cas, l'ébullition des diazo avec l'alcool absolu donne lieu au remplacement de Az=Az.R non par H, mais par $O.C^2H^5$. Par exemple, tandis que le sulfate d'acide diazobenzoïque (*ortho*) :

$$C^6H^4\begin{matrix}CO.OH\\Az{=}Az.HSO^4\end{matrix}\ {}^{(1)}_{(2)},$$

par cette réaction, ne donne que de l'acide benzoïque, les isomères *para* et *méta* donnent, outre l'acide benzoïque, les acides benzoïques *m.* et *p.*-oxéthylés :

$$C^6H^4\begin{matrix}CO.OH\\OC^2H^5\end{matrix}.$$

Au lieu des sels de diazo, on peut décomposer par l'alcool les combinaisons diazoïques amidées (action de Az^2O^3 sur une solution alcoolique d'un dérivé amidé). Ainsi :

$$C^6H^5.Az=Az.AzH.C^6H^5+CH^3.CH^2.OH = C^6H^6+C^6H^5.AzH^2+Az^2+CH^3.CHO.$$

Dans cette réaction, la moitié du composé amidé se reforme, mais on évite cet inconvénient en traitant la combinaison amidée par un mélange d'alcool et d'éther azoteux.

La combinaison diazoïque amidée formée est décomposée par l'alcool, et la combinaison amidée qui se reforme réagit de nouveau avec l'éther azoteux.

Le remplacement de **SO^3H** par **H** s'observe avec l'*o.*-amidothiosulfonique de l'aniline diméthylée :

$$C^6H^3\begin{cases}S.SO^3H & (1)\\ AzH^2 & (2)\\ Az(CH^3) & (4)\end{cases}.$$

Par réduction de ce corps, on obtient le mercaptan :

$$C^6H^3\begin{cases}SH & (1)\\ AzH^2 & (2)\\ Az(CH^3)^2 & (4)\end{cases}.$$

Le remplacement de l'**oxygène** par l'**hydrogène** (**O** par H^2) est étudié à la réduction des aldéhydes, cétones, dérivés nitrosés et oxy-azoïques.

La réduction de ces derniers est identique à celle des dérivés azoïques.

Le remplacement du **soufre** par l'**hydrogène** (**S** par H^2) a lieu par l'action du zinc (ou de la poudre de zinc) et de l'acide chlorhydrique, ou de l'amalgame de sodium.

$C^6H^5.CS.AzH^2$ se transforme en $C^6H^5.CH^2.AzH^2$.

L'enlèvement de l'oxygène a lieu assez rarement; en général, cela revient à remplacer OH par H. Comme exemple d'enlèvement d'oxygène, nous citerons la transformation des acides sulfinés $R.SO^2H$ en mercaptan R.SH par la poudre de zinc et l'acide sulfurique étendu, ou l'étain et l'acide chlorhydrique.

La transformation de l'azoxybenzène $\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ | \cdot \\ C^6H^5.Az \end{matrix}\!>O$ en azobenzène $\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az \end{matrix}$ n'est pas une réaction nette.

II. — Fixation d'hydrogène.

Il y a fixation d'hydrogène pendant la réduction des composés non saturés ou, en général, dans celle des corps qui ont plusieurs éléments réunis par un grand nombre de liens.

Nous avons considéré la réduction des aldéhydes non comme une hydrogénation, mais comme le remplacement de OH par H dans les dihydrates :

$$\underbrace{CH^3.CH{<}^{OH}_{OH}}_{\text{Hydrate d'aldéhyde.}} + H^2 = H^2O + \underbrace{CH^3.CH^2.OH.}_{\text{Alcool.}}$$

Les hydrocarbures, comme l'éthylène et l'acétylène, donnent de l'éthane quand on les chauffe à 500° avec de l'hydrogène ; à la température ordinaire, ils se combinent avec l'hydrogène en présence du noir de platine. A 150°, en tubes scellés, les dérivés phénylés des hydrocarbures non saturés fixent l'hydrogène par l'acide iodhydrique concentré. Ainsi :

$$\underbrace{\begin{matrix} C.C^6H^5 \\ \| \\ C.C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Tolane.}} \text{ se transforme en } \underbrace{\begin{matrix} CH.C^6H^5 \\ \| \\ CH.C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Diphényl-éthylène.}} \text{ et même en } \underbrace{\begin{matrix} CH^2.C^6H^5 \\ | \\ CH^2.C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Dibenzyle.}}.$$

L'acide iodhydrique permet de fixer de l'hydrogène sur le benzène et ses nombreux dérivés, et d'obtenir ainsi, par une réduction prolongée, des dérivés de l'hexahydrure de benzène (1).

---

(1) F. Wreden, *Sur l'Hydrogénation des carbures benzéniques.* Varsovie, 1876. (En russe.) Rappelons à ce propos que les hexahydrures de la série du benzène sont identiques avec les hydrocarbures du pétrole, ainsi que l'ont montré Beïlstein et Kourbatoff.

Plus commodément, on peut employer l'alcool éthylique absolu ou l'alcool amylique et le sodium. C'est ainsi qu'on prépare la pipéridine $C^5H^{11}Az = C^5H^5Az.H^6$ avec la pyridine C^5H^5Az.

On ne peut hydrogéner les alcools non saturés par l'acide iodhydrique, car il se forme des iodures; on prend, comme réducteur, l'amalgame de sodium ou le zinc avec un acide :

$$\underbrace{CH^2{=}CH.CH^2.OH}_{\text{Alcool allylique.}} + H^2 = \underbrace{CH^3.CH^2.CH^2.OH.}_{\text{Alcool propylique.}}$$

Le fer et l'acide acétique conviennent le mieux pour transformer les aldéhydes non saturées, en aldéhydes saturées. Dans ces conditions le groupe CHO se change souvent en $CH^2.OH$, quelquefois plus facilement que $\begin{matrix}-C\\ \|\\ -C\end{matrix}$ en $\begin{matrix}-CH\\ |\\ -CH\end{matrix}$.

L'amalgame de sodium en solution alcaline transforme le plus aisément les acides non saturés, comme l'acide cinnamique $C^6H^5.CH{=}CH.CO^2H$, en acides saturés $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H$. Ceux qui résistent à ce réactif, comme l'acide crotonique $CH^3.CH{=}CH.CO^2H$, se réduisent par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 160°. A 130° il y a fixation d'acide iodhydrique; le dérivé iodé réagit ensuite sur l'acide iodhydrique avec dégagement de deux atomes d'iode.

La réduction fait passer les nitriles à l'état d'amines

$$R.CAz + 2H^2 = R.CH^2.AzH^2,$$

tout en les saponifiant partiellement; outre les amines primaires, on obtient aussi des amines secondaires et tertiaires (*Gaz. chim. ital.*, **9**, 555).

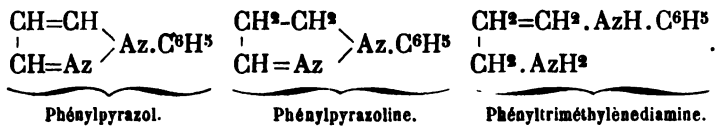
La réduction s'effectue ordinairement par le zinc et les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, en solution aqueuse, alcoolique ou éthérée. On peut aussi réduire par le sodium dans l'alcool absolu. Dans ce cas, les nitriles aroma-

tiques donnent des produits secondaires, parce que la réduction a lieu en partie selon l'équation :

$$R.CAz + H^2 = RH + CAzH,$$

avec formation d'hydrocarbure et d'acide cyanhydrique, et aussi parce que les amines et carbures d'hydrogène formés subissent une hydrogénation plus avancée.

Les pyrazols par le sodium dans l'alcool absolu donnent les pyrazolines et des diamines :



Phénylpyrazol. Phénylpyrazoline. Phényltriméthylènediamine.

Les oximes se réduisent de même en amines, et le groupe >C=Az.OH devient >CH.AzH^2. On peut ainsi réaliser la synthèse de l'acide aspartique en réduisant l'oxime obtenue par l'action de l'hydroxylamine sur l'éther oxalo-acétique (*Gaz. chim. ital.*, **17**, 519).

Les composés azoïques (1) $C^6H^5.Az=Az.C^6H^5$ se transforment facilement en hydrazo $C^6H^5.HAz-AzH.C^6H^5$ par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, la poudre de zinc ou le sulfure d'ammonium.

Pour ce dernier on dissout la combinaison dans l'alcool saturé d'ammoniaque, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le soufre est séparé par filtration ; par addition d'eau, on précipite l'hydrazo.

On peut réduire aussi les azoïques par le sulfate de fer en solution alcaline. Il suffit d'ajouter le sulfate dans une solution alcaline du composé, jusqu'à cessation de dépôt de l'hydrate ferrique.

(1) Les réducteurs acides, comme le chlorure stanneux en présence d'acide sulfurique transforment les azo en diamines.

Les diazo sont transformés en hydrazines (1) par les réducteurs ($SnCl^2$ et HCl).

$$\underbrace{C^6H^5Az{=}AzCl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}} + 2H^2 = \underbrace{C^6H^5.HAz.AzH^2}_{\text{Phénylhydrazine.}}.$$

Les hydrazines se détruisent en fixant de l'hydrogène.

III. — Réduction des combinaisons nitrosées et nitrées.

Les dérivés nitrosés se transforment en amines, par suite du remplacement de l'oxygène du groupe AzO par H^2. Cette réduction a généralement lieu par le zinc et l'acide acétique ou l'étain et l'acide chlorhydrique.

La réduction des nitrosamines fournit un moyen de préparation des hydrazines secondaires.

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}>Az.AzO}_{\text{Nitrosométhylphénylamine.}} \text{ donne } \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}>Az.AzH^2}_{\text{Méthylphényl-hydrazine.}}.$$

Dans certains cas spéciaux, la réaction peut aller dans un autre sens; ainsi, avec les corps précédents on aura

$$\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}>Az.AzO + 3H^2 = \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}>AzH}_{\text{Méthylphénylamine.}} + AzH^3 + H^2O.$$

La réduction des nitroso-anilides se fait exclusivement dans ce sens, avec dégagement d'ammoniaque et formation d'anilides.

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3.CO\end{matrix}>Az.AzO \text{ donne } \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3.CO\end{matrix}>AzH.$$

Quand on réduit les isonitroso, il y a complication de la molécule. Pour la réduction des oximes, voir p. 44.

On sait que la réduction transforme AzO^2 en AzH^2; le pro-

---

(1) Composés dérivant théoriquement du diamidogène H^2Az-AzH^2 par substitution de radicaux gras ou aromatiques, alcooliques, phénoliques, ou acides à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Il y a des hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

cédé de Zinin pour obtenir les combinaisons amido-aromatiques repose sur cette réaction.

Dans la série grasse la réduction des nitro (nitro-éthane, par exemple) en amines n'est probablement pas tout à fait analogue à ce qui se passe dans la série aromatique (1).

Les réducteurs le plus souvent employés pour réduire les combinaisons nitrées sont l'étain et l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique. L'avantage de ces corps est la facile séparation de l'étain par l'hydrogène sulfuré; dans la solution il ne reste que le chlorure de la combinaison amidée.

Les amines à caractère basique sont précipitées de leurs solutions acides par l'ammoniaque; les amido-phénols, par le bicarbonate de sodium; les acides amido-carboxyliques, par l'acétate de sodium.

La réaction se passe quelquefois d'une façon anormale. Ainsi, l'*o*.-nitrotoluène $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\ (1)\\AzO^2\ (2)\end{matrix}$ par l'étain et l'acide chlorhydrique donne la *p*.-chloro-*o*.-toluidine $C^6H^3<\begin{matrix}CH^3\ (1)\\AzH^2\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$; l'α-bromo-β-nitronaphtaline $C^{10}H^6.Br.AzO^2$ par les mêmes réducteurs donne la β-naphtylamine $G^{10}H^7.AzH^2$. Dans ces cas, on remplace l'étain par le fer ou la poudre de zinc et l'acide acétique; on arrive ainsi à obtenir la bromonaphtylamine $C^{10}H^6.Br.AzH^2$, dérivé normal de la bromonitronaphtaline $C^{10}H^6.Br.AzO^2$. Par une réduction très énergique, on arrive à remplacer AzO^2 par H; c'est ainsi que par un grand excès de fer et d'acide acétique le nitrobenzène $C^6H^5.AzO^2$ donne le benzène C^6H^6 et de l'ammoniaque, et que le trinitrométsitylène $C^6(CH^3)^3(AzO^2)^3$ donne une cumidine $C^6H(CH^3)^3(AzH^2)^2$.

Quand le composé renferme plusieurs groupes AzO^2, on peut les réduire facilement l'un après l'autre par l'hydrogène

(1) *Bull. soc. chim.*, Paris, **46**, 266.

sulfuré et dans l'ordre que l'on veut. Par exemple : le dinitrotoluène $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ AzO^2 & (2)\\ AzO^2 & (4)\end{cases}$ par l'hydrogène sulfuré en solution alcaline, à froid, donne seulement la *p.*-toluidine-*o.*-nitrée $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ AzO^2 & (2)\\ AzH^2 & (4)\end{cases}$; si l'on chauffe, on l'obtient avec son isomère :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ AzH^2 & (2)\\ AzO^2 & (4)\end{cases}.$$

Si l'on employait l'étain et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, on aurait uniquement le dernier corps, $\overset{(1)}{CH^3}.\overset{(2)}{AzH^2}.\overset{(4)}{AzO^2}$.

Quelquefois on observe dans les réductions le dégagement de CO^2. Ainsi, l'acide dinitrobenzoïque $C^6H^3\begin{cases}CO^2H & (1)\\ AzO^2 & (2)\\ AzO^2 & (4)\end{cases}$ donne la *m.*-phénylènediamine $C^6H^4\begin{cases}AzH^2 & (2)\\ AzH^2 & (4)\end{cases}$.

L'acide bromonitrobenzoïque $C^6H^3\begin{cases}AzO^2 & (4)\\ Br & (2)\\ CO^2H & (1)\end{cases}$ fournit la *m.*-bromaniline $C^6H^4\begin{cases}AzH^2 & (4)\\ Br & (2)\end{cases}$. Aussi faut-il prendre des précautions particulières pour réduire les acides nitrocarboxylés. La méthode préférable est de les dissoudre dans l'ammoniaque aqueuse ou l'eau de baryte, et d'ajouter du sulfate de fer en solution très concentrée.

La réduction des nitriles nitrés est remplie de difficultés. L'hydrogène sulfuré ne peut être employé parce qu'il peut faire une combinaison; les autres réducteurs amènent une saponification. Le mieux, dans certains cas, est de traiter le dérivé par l'étain et l'acide acétique cristallisable saturé d'acide chlorhydrique.

Les dérivés nitrés se réduisent quelquefois avec complication de la molécule.

IV. — Réduction avec destruction de la molécule.

Cette réaction s'observe dans la réduction énergique des composés hydro-azoïques par l'étain et l'acide chlorhydrique en tube scellé. Les dérivés hydro-azoïques se réduisent également quand on les chauffe.

$$2\underbrace{\begin{bmatrix} C^6H^5.AzH \\ | \\ C^6H^5.AzH \end{bmatrix}}_{\text{Hydrazobenzène.}} = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az \end{matrix}}_{\text{Azobenzène.}} + \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5.AzH^2 \\ \hline C^6H^5.AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Aniline.}}.$$

Les produits de condensation des aldéhydes avec les hydrazines se décomposent de la même façon. L'aldéhyde ordinaire se combinant à la phényl-hydrazine donne un composé qui, par l'amalgame de sodium, se détruit en aniline et éthylamine.

$$CH^3.CH{=}Az.AzH.C^6H^5 + H^4 = C^6H^5.AzH^2 + CH^3.CH^2.AzH^2.$$

Les hydrazines seules se décomposent d'une façon analogue. Par ébullition prolongée au bain-marie avec le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique, la phényl-hydrazine donne de l'ammoniaque et de l'aniline.

$$C^6H^5.HAz\text{-}AzH^2 + H^2 = AzH^3 + C^6H^5.AzH^2.$$

La réduction avec dégagement d'ammoniaque a lieu aussi par l'action de l'hydrogène sur le cyanphénine :

$$(C^6H^5.CAz)^3 + 2H^2 = AzH^3 + \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5.C.AzH \\ \| \\ C^6H^5.C.Az \end{matrix}\!\!>\!\!C.C^6H^5}_{\text{Lophine.}},$$

et par la réduction, avec fixation d'eau (par l'amalgame de sodium) des acides cinchoméronique (pyridine-carboxylique)

$$C^7H^5O^4Az + H^2O + H^2 = C^7H^6O^5 + AzH^3.$$

Outre les moyens de réduction que nous venons de signaler, on en emploie aussi quelques autres, comme l'acide arsénique et la potasse caustique, ou le glucose et la potasse.

CHAPITRE III

SUBSTITUTIONS

§ I

LOIS DES SUBSTITUTIONS

Par l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène à chaîne normale, on obtient généralement deux produits de substitution :

$$R.CH^2.CH^2.Cl \quad \text{et} \quad R.CHCl.CH^3,$$

tandis que par le brome on n'obtient presque exclusivement que

$$R.CHBr.CH^3 \ (1).$$

Les hydrocarbures secondaires remplacent l'hydrogène du carbone le moins hydrogéné par le chlore

$$\underbrace{(CH^3)^3CH}_{\text{Isobutane.}} \quad \text{donne} \quad \underbrace{(CH^3)^3CCl.}_{\substack{\text{Chlorure de butyle} \\ \text{tertiaire.}}}$$

Par une action ultérieure, l'halogène prend place près du carbone voisin de celui qui est déjà uni à un halogène. Dans certains cas, cette règle n'est pas justifiée.

1° Avec le chlorure d'éthylidène $CH^3.CHCl^2$, outre le chlo-

(1) L'éthyl-benzène se comporte de la même façon par la chloruration ou la bromuration à la lumière solaire ; il se forme exclusivement l'éthyl-benzène chloré $C^6H^5.CHCl.CH^3$ ou le dérivé bromé $C^6H^5.CHBr.CH^3$.

rure d'éthyle bichloré $CH^3.CCl^3$, on obtient en même temps le chlorure d'éthylène chloré $CH^2Cl.CHCl^2$.

2° Pendant la chloruration à la lumière solaire du chlorure d'isopropyle $CH^3.CHCl.CH^3$, il se forme, en même temps que le chlorure d'isopropylidène $CH^3.CCl^2.CH^3$, une certaine quantité de chlorure de propylène $CH^3.CHCl.CH^2Cl$, lequel se forme exclusivement par le chlorure d'iode ICl (à 100°); par l'action du chlorure d'iode, il se transforme finalement en trichlorhydrine de la glycérine $CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl$: réaction intéressante, puisqu'elle permet de réaliser la synthèse de la glycérine.

3° Le bromure d'éthyle $C^2H^5.Br$, à 200°, avec le brome donne le bromure d'éthylidène $CH^3.CHBr^2$; mais en présence du bromure d'aluminium Al^2Br^6, il ne fournit que du bromure d'éthylène $CH^2Br.CH^2Br$.

Les bromures de propyle et d'isopropyle $CH^3.CH^2.CH^2Rr$ et $CH^3.CHBr.CH^3$ par la bromuration donnent tous deux le même bromure de propylène $CH^3.CHBr.CH^2Br$.

Les acides gras avec les halogènes forment principalement les α-dérivés. L'acide propionique et le brome donnent l'α-bromo et l'α-dibromopropionique :

$$CH^3.CHBr.CO^2H \quad \text{et} \quad CH^3.CBr^2.CO^2H.$$

La série aromatique offre des lois plus générales (1). On peut dire en général que l'introduction dans une combinaison des substituants du premier groupe :

$$(Cl,Br,I,O,AzH^2,C^nH^{2n+1},OR,AzHR,AzH.COR)$$

prédispose à la formation des isomères *ortho* (1.2) et *para* (1.4). Les substituants du deuxième groupe :

$$(AzO^2,SO^3H,CO^2H,CHO,CO,CAz, \text{ etc.})$$

provoquent principalement la formation des isomères *méta*

(1) *Jour. chem. soc.*, 1887. (Armstrong.)

(1.3). Ainsi, le chlorobenzène $C^6H^5.Cl$ avec l'acide azotique donne les chloro-nitrobenzènes :

$$C^6H^4<{}^{Cl\ (1)}_{AzO^2\ (2)} \quad \text{et} \quad C^6H^4<{}^{Cl\ (1)}_{AzO^2\ (4)};$$

avec SO^4H^2 on aura le chlorobenzène sulfonique,

$$C^6H^4<{}^{Cl\ (1)}_{SO^3H\ (4)};$$

Le phénol avec l'acide nitrique donnera l'*o.*-nitrophénol $C^6H^4<{}^{OH\ (1)}_{AzO^2\ (2)}$ et le *para* $C^6H^4<{}^{AzO^2\ (4)}_{OH\ (1)}$. Le nitrobenzène avec l'acide nitrique donne principalement le *m.*-dinitrobenzène $C^6H^4<{}^{AzO^2\ (1)}_{AzO^2\ (3)}$ et un peu des isomères *ortho* et *para*.

Quelquefois deux groupes différents ont la même action sur le substituant. Ainsi le *p.*-nitrotoluène $C^6H^4<{}^{CH^3\ (1}_{AzO^2\ (4}$ par chloruration donne le chloronitro $C^6H^3<{}^{CH^3\ (1)}_{Cl\ (2)}_{AzO^2\ (4)}$ et l'acide *m.*-nitrobenzoïque $C^6H^4<{}^{CO^2H\ (1)}_{AzO^2\ (3)}$ donne par nitration l'acide dinitrobenzoïque $C^6H^3<{}^{AzO^2\ (1)}_{AzO^2\ (3)}_{CO^2H\ (5)}$.

Quelquefois aussi cette action est différente, et alors on a des isomères. Ainsi, si on traite le bromotoluène

$$C^6H^4<{}^{CH^3\ (1)}_{Br\ (4)}$$

par l'acide sulfurique, le groupe CH^3 a une tendance à faire mettre le groupe sulfonique en 2 ou 6, tandis que le brome agit vers 3 ou 5 ; de là deux isomères. Il peut arriver que l'influence d'un groupe l'emporte sur l'autre, comme dans la *p.*-bromo-aniline, où le groupe AzH^2 oriente plus que le brome, et alors en nitrant on a la nitrobromo-aniline $C^6H^3<{}^{AzH^2\ (1)}_{AzO^2\ (2)}_{Br\ (4)}$. De même OH et $AzH.CO.CH^3$ l'emportent sur CH^3.

Les conditions extérieures ont également une influence sur

la formation des isomères. Ainsi le phénol, à froid, par l'acide sulfurique donne principalement l'aseptol $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{SO^3H\ (2)}$, et par l'acide nitrique, le *p.*-nitro-phénol $C^6H^4<^{AzO^2\ (1)}_{OH\ (4)}$, si l'on chauffe, dans le premier cas, on a le *p.*-sulfo-phénol $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{SO^3H\ (4)}$, et dans le second l'*o.*-nitrophénol $C^6H^4<^{AzO^2\ (1)}_{OH\ (2)}$.

L'action des halogènes sur les carbures aromatiques est différente, selon la température et les conditions lumineuses ; on arrive à des substitutions, soit dans le noyau, soit dans les chaînes latérales. Si l'on fait agir le chlore sur le toluène bouillant ou sur ses vapeurs, ou bien refroidi à zéro, mais à la lumière solaire directe, on obtient le remplacement des hydrogènes du groupe CH^3 ; par exemple, le toluène fournit principalement le chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$. A la température ordinaire, ou même en chauffant, mais en présence d'un agent de chloruration, il se forme un chlorotoluène $C^6H^4Cl.CH^3$, le chlore entrant dans le noyau. Le brome se comporte de même.

D'ailleurs, dans certains cas, les circonstances extérieures n'influent que sur la rapidité de la réaction, mais non sur sa direction. Ainsi le chlore sec, sur l'acétophénone $C^6H^5.CO.CH^3$, à froid ou à chaud, à la lumière ou à l'obscurité, donne principalement la combinaison $C^6H^5.CO.CHCl^2$.

---

§ II

REMPLACEMENTS DE CERTAINS ÉLÉMENTS OU GROUPES PAR D'AUTRES

I. — Préparation des produits halogénés.

L'échange de l'hydrogène contre les halogènes a souvent

lieu par action directe à 15° ou en chauffant (1). La présence de certains corps facilite beaucoup la formation des dérivés halogénés de substitution. L'iode ou les combinaisons halogénées équivalentes du molybdène, du fer, de l'aluminium, de l'antimoine, contribuent à faciliter la bromuration ou la chloruration. Le chlorure ferrique est également un agent de bromuration et d'ioduration (2), mais il ne reste pas inaltéré comme dans la chloruration, et comme c'est le cas pour les autres agents d'halogénation.

La bromuration du nitrobenzène en présence du chlorure ferrique peut être exprimée par l'équation :

$$6C^6H^5.AzO^2 + 6Br^2 + Fe^2Cl^6 = 6C^6H^4Br.AzO^2 + Fe^2.Br^6 + 6HCl.$$

Une réaction analogue a lieu par l'action de l'iode sur le benzène, en présence du chlorure ferrique, mais la quantité d'iodobenzène produite est très faible.

Le chlorure ferrique doit être absolument sec, sinon la réaction se fait dans une autre direction. Ainsi, en chauffant avec le brome et le chlorure ferrique humide, le *p*.-nitrotoluène $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$ on le transforme en chlorure de benzyle *p*.-nitré $C^6H^4<^{CH^2Cl\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$

Dans certains cas, pour chlorurer un corps, on le chauffe en tube scellé avec le trichlorure d'iode, le pentachlorure d'antimoine, le perchlorure de phosphore, l'hypochlorite de calcium. On emploie aussi, comme source de chlore, un mélange d'acide chlorhydrique avec du bioxyde de manganèse, du bichromate ou du chlorate de potassium.

En chauffant le xylène $C^6H^4.CH^3.CH^3$ (1.4) avec le pentachlorure de phosphore à 190-195°, selon la quantité du chlorurant on obtient

$$C^6H^4<^{CH^2Cl\ (1)}_{CH^2Cl\ (4)} \text{ ou bien } C^6H^4<^{CHCl^2\ (1)}_{CHCl^2\ (4)}.$$

(1) Parfois on fait passer les vapeurs du corps mélangées au chlore ou à des vapeurs de brome à travers du charbon animal chauffé jusqu'à 250-400°.

(2) L'acide sulfurique se comporte aussi comme un transmetteur d'iode.

Le chlorure d'iode agit également comme chlorurant, mais dans certains cas il donne aussi des composés de substitution iodés. Par exemple :

$$\underbrace{CO{<}^{CH^3}_{CH^3}}_{\text{Cétone.}} \text{ par } Cl^3I \text{ se change en } \underbrace{CO{<}^{CH^2I}_{CH^2I}}_{\text{Diiodo-cétone.}}.$$

L'addition d'eau favorise la bromuration. La présence du phosphore rouge permet de préparer les composés bromés sans chauffer en tube scellé. L'acide bromhydrique qui se dégage pendant la bromuration peut exercer des réactions secondaires, par exemple : réduire le groupe AzO^2. Ainsi, par l'action du brome sur le nitrobenzène, en présence d'agents de bromuration, on obtient le bromo-nitro-benzène $C^6H^4Br.AzO^2$, en même temps qu'il se forme la tribromaniline $C^6H^2Br^3.AzH^2$ et la tétrabromo-aniline $C^6HBr^4.AzH^2$.

Les composés nitrés, quand on les brome ou quand on les chlore, échangent souvent un groupe AzO^2 contre Br ou Cl (1). Ainsi, avec les acides nitrobenzoïques, on obtient l'acide bromobenzoïque et le bromobenzène (résultat de l'enlèvement de CO^2).

La formation des acides halogénés, pendant l'action des halogènes, a une influence fâcheuse sur la réaction surtout quand il s'agit de l'iode. Il faut dans ce cas éliminer l'acide iodhydrique qui se forme ; on y arrive en ajoutant à l'iode de l'oxyde de mercure HgO, ou de l'acide iodique IO^3H. La réaction peut alors s'exprimer ainsi :

$$2C^6H^5.OH + 2I^2 + HgO = 2C^6H^4I.OH + HgI^2 + H^2O$$
$$5CH^3.CHO + 2I^2 + IHO^3 = 5CH^2I.CHO + 3H^2O$$

Les phénols et les oxyacides aromatiques réagissent facilement

(1) Les acides sulfoniques se comportent en partie de la même façon. Par le brome, ils donnent des composés bromés en même temps qu'ils échangent $SO^3.OH$ par Br.

$$R.SO^3.OH + Br^2 + H^2O = R.Br + SO^4H^2 + HBr.$$

avec l'iode et l'acide iodique. Pour les hydrocarbures et les acides carboxyliques, on est obligé de les chauffer avec ces mêmes réactifs, dans des tubes scellés, jusqu'à 200-240°. On peut aussi faire agir l'iode et l'oxyde de mercure en solution alcoolique ou dans l'acide acétique cristallisable (1).

L'acide salicylique se transforme en acide salicylique iodé quand on le chauffe avec une solution alcoolique d'iode. Il est probable que l'acide iodhydrique formé est décomposé par l'alcool, car sans cela il réduirait, même au-dessous de 100°, l'acide salicylique iodé en acide salicylique.

L'ioduration se fait facilement par le chlorure d'iode ICl. Ainsi $C^6H^5.CH^3 + ICl = HCl + C^6H^4I.CH^3$ (voir p. 54).

On peut bromer ou ioder quelques acides par l'action du brome ou de l'iode sur leurs sels d'argent

$$C^6H^5.CO.OAg + I^2 = C^6H^4\begin{matrix}CO^2H\ (1)\\ I\ (3)\end{matrix} + AgI.$$

Certains acides se comportent différemment. Le sel de l'acide phtalique se décompose en formant l'anhydride (voir aussi remarque p. 18) :

$$3\left[C^6H^4\begin{matrix}CO.OAg\\ CO.OAg\end{matrix}\right] + 3I^2 = 5AgI + AgIO^3 + 3C^6H^4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}O.$$

L'halogène réagit quelquefois si facilement qu'il est difficile d'obtenir des produits monosubstitués. Par exemple : la chloruration des amines aromatiques (voir plus loin pour les amines grasses). L'aniline $C^6H^5.AzH^2$ par le chlore donne de suite la trichloro-aniline $C^6H^2Cl^3.AzH^2$. Pour préparer la chloro-aniline $C^6H^4Cl.AzH^2$, il faut d'abord transformer l'aniline en anilide, chlorer, puis saponifier.

Les alcools de la série grasse (2), par suite de l'oxydation qui accompagne la chloruration, donnent des aldéhydes chlorés. Par l'action du chlore sur l'alcool éthylique, on peut supposer

---

(1) Comme dissolvant pour chlorer, on se sert du chloroforme, du sulfure de carbone, jamais d'alcool ou d'éther; pour bromer, outre les corps précédents, on prend l'acide acétique cristallisable ou l'éther de pétrole.

(2) Le chlore agissant sur le phénol en solution alcaline donne l'acide $C^6H^3Cl^3O^4$.

qu'il se forme un alcool chloro-éthylique (chlorhydrine de dihydrate) qui se décompose en aldéhyde et acide chlorhydrique :

$$\underbrace{CH^3.CH^2.OH}_{\text{Alcool.}} \qquad \underbrace{CH^3.CH{<}^{Cl}_{OH}}_{\text{Corps intermédiaire.}} \qquad \underbrace{CH^3.CHO.}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Les dérivés chlorés de substitution des alcools ne sont formés que par les alcools polyatomiques ou les aldéhydes chlorées.

Dans certains cas rares, l'hydrogène non lié au carbone peut être remplacé par un halogène. Le phénol, ou ses dérivés tribromés ou trichlorés par un excès d'eau de brome, remplacent l'hydrogène phénolique par le brome (1) :

$$C^6H^2{<}^{OH\ (1)}_{Br\ (2)}{}_{Br\ (4)}{}_{Br\ (6)} + Br^2 = C^6H^2{<}^{OBr\ (1)}_{Br\ (2)}{}_{Br\ (4)}{}_{Br\ (6)} + HBr.$$

Les acides sulfoniques aromatiques, par le brome, donnent des anhydrides bromo-sulfureux :

$$C^6H^5.SO^2H + Br^2 = C^6H^5.SO^2Br + HBr.$$

Dans les amides carboniques, les halogènes remplacent l'hydrogène lié à l'azote, par l'action dé leurs solutions alcalines.

Ainsi avec l'acétamide $CH^3.CO.AzH^2$ on a l'acétamide bromée $CH^3.CO.AzHBr$; ces composés sont difficilement isolables, à cause de leur facile décomposition.

Les amines grasses, par les halogènes, échangent leur hy-

---

(1) La réaction caractéristique du phénol est basée sur la formation de ce corps et non sur le phénol tribromé $C^6H^2Br^3.OH$. Le tribromophénol bromé $C^6H^2Br^3.OBr$ n'est pas attaqué par les alcalis à l'ébullition ; en solution dans le benzène il est attaqué par la potasse, et il donne $C^6H^2Br^3.OH$. Avec l'iodure de potassium, il réagit selon l'équation

$$C^6H^2Br^3.OBr + 2KI = C^6H^2Br^3.OK + KBr + I^2.$$

drogène du groupe AzH^2. Ainsi en, faisant passer du chlore dans une solution aqueuse d'éthylamine on obtient l'éthylamine dichlorée $C^2H^5.AzCl^2$.

Échange des halogènes entre eux.— Les composés bromés et iodés, par l'action du chlore, ne remplacent pas leur hydrogène, mais échangent leur brome ou leur iode contre du chlore (1). Aussi pour avoir les composés chloro-bromés ou chloro-iodés, il faut d'abord introduire le chlore.

Le remplacement du **brome** par le **chlore** s'effectue à l'aide des pentachlorures d'antimoine ou de phosphore. Ainsi

$$2C^2H^5Br + SbCl^5 = 2C^2H^5Cl + Br^2 + SbCl^3.$$

Le bromure d'éthylène, selon la quantité de pentachlorure, d'antimoine se transforme en chloro-bromure d'éthylène $CH^2Br.CH^2Cl$ ou chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$, tandis que dans les bromures de méthyle et d'éthyle bromés CH^2Br^2 et $CH^3.CHBr^2$ les deux brômes s'en vont en une seule fois.

On remplace également le brome, en chauffant la combinaison bromée au réfrigérant ascendant avec le chlorure mercurique $HgCl^2$:

$$2CH^3.CHBr.CH^2Br + HgCl^2 = 2CH^3.CHCl.CH^2Br + HgBr^2.$$

L'**iode** se remplace encore plus facilement par le **chlore**, non seulement par l'action directe de ce dernier, mais encore par double décomposition d'une combinaison iodée avec certains chlorures métalliques comme le chlorure mercurique $HgCl^2$; on chauffe le mélange en présence d'eau ou d'éther.

---

(1) On se sert de cette réaction pour obtenir des produits chlorés de substitution. Au lieu de faire agir le chlore directement sur le corps, on le fait agir sur les composés iodés liquides, maintenus sous l'eau, on en chauffe la combinaison iodée avec de l'eau de chlore, jusqu'à cessation de dégagement d'iode. Dans la série aromatique, il n'y a que l'iodo-aniline $C^6H^4<^{AzH^2\ (1)}_{I\ \ (4)}$ qui se soumette à cet échange.

L'iodoforme, dans ces conditions, ne remplace que I^2 et se transforme en $CHICl^2$.

Le remplacement du **chlore** par le **brome** n'a lieu sous l'action directe du brome que dans les cas des chlorures d'acides (qui alors se comportent comme l'acide chlorique où le chlore est remplacé par le brome), et dans d'autres cas par double décomposition. Ainsi l'acide chloro-acétique $CH^2Cl.CO^2H$, chauffé, à 150°, en tube scellé, avec l'acide bromhydrique ou le bromure de potassium, se change en acide bromo-acétique $CH^2Br.CO^2H$.

Les chlorures d'acides, au contraire, dans ces circonstances, ne réagissent pas. Le chlorure d'acétyle $CH^3.COCl$, chauffé plusieurs heures à 100° avec le bromure de potassium ne change pas.

Le bromure d'aluminium attaque facilement les chlorures ; sous son influence le tétrachlorure de carbone CCl^4 se change en tétrabromure CBr^4 (1).

L'**iode** remplace le **chlore** dans le traitement des combinaisons chlorées (excepté dans la série aromatique) par l'acide iodhydrique ou les iodures métalliques (2).

La réaction a lieu à froid en évitant un excès d'acide. Pour les combinaisons non saturées, ou contenant OH (qui peuvent fixer HI ou échanger OH), on se sert de l'iodure de potassium; au-dessous de 100°, en solution aqueuse ou alcoolique. On se sert aussi de l'iodure de calcium $CaI^2 + Aq$ (voir remplacement de Br par I).

Le meilleur moyen de transformer les produits chlorés supérieurs en dérivés iodés consiste dans l'emploi de l'iodure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le chlorure d'éthylidène $CH^3.CHCl^2$ devient l'iodure d'éthylidène

---

(1) Pour la préparation des combinaisons halogénées d'aluminium et leur application au remplacement des haloïdes, voir Goustavsonn, *Action des sels halogénés d'aluminium sur les combinaisons organiques* (Thèse pour le doctorat en chimie). Moscou 1883. (En russe.)

(2) C^6H^5Cl, chauffé quinze heures à 235° avec HI, donne $C^6H^6 + HCl + I$.

$CH^3.CHI^2$. La trichlorhydrine de la glycérine avec l'iodure d'aluminium donne l'iodure d'allyle $CH^2=CH.CH^2I$, du chlorure d'aluminium et de l'iode.

L'**iode** est remplacé par le **brome**, soit par l'action directe de ce dernier, ou par ébullition avec de l'eau de brome, ou par double décomposition en tube scellé avec les bromures métalliques : mercure, cuivre, argent ($HgBr^2$,$CuBr^2$,$AgBr$). Par exemple :

$$\underbrace{2CH^3.CHI.CH^3}_{\text{Iodure d'isopropyle.}} + HgBr^2 = \underbrace{2CH^3.CHBr.CH^3}_{\text{Bromure d'isopropyle.}} + HgI^2.$$

Pour les produits de substitution supérieurs, l'iode peut être remplacé en tout ou partie. Ainsi

$$\underbrace{2CHI^3}_{\text{Iodoforme.}} + Br^2 = 2CHI^2Br + I^2.$$

Parfois alors, par suite de l'action de l'acide iodhydrique, il se forme un hydrocarbure non saturé, qui fixe le brome. C'est pourquoi, par l'action du brome sur l'iodure de butyle secondaire $CH^3.CH^2.CHI.CH^3$, on obtient $CH^3.CHBr.CHBr.CH^3$.

L'iode qui se trouve dans le noyau aromatique en général n'est pas remplaçable par le brome, mais ce dernier agissant sur l'iodo-aniline $C^6H^4I.AzH^2$ donne la tribromo-aniline

$$C^6H^2Br^3.AzH^2.$$

Le **brome** et le **chlore** sont remplacés par l'**iode** par double décomposition avec les iodures de potassium ou de calcium. On chauffe les combinaisons bromées avec l'iodure de calcium sec à l'abri de l'air dans des tubes scellés le plus généralement au-dessous de 100°. Ainsi le bromure de propyle $CH^3.CHBr.CH^3$ se transforme en iodure $CH^3.CHI.CH^3$.

Par suite de l'instabilité des combinaisons iodées dans lesquelles l'iode se trouve en présence d'atomes voisins de carbone, ces combinaisons, au moment de leur formation, se décomposent en corps non saturés et iode libre (voir p. 96).

Le remplacement du **chlore** et de l'**iode** par le **fluor** a lieu par double décomposition des combinaisons chlorées avec le

fluorure d'arsenic, ou des composés iodés avec le fluorure d'argent $C^2H^5I + AgF = C^2H^5F + AgI$.

L'échange de **AzH^2** par un **halogène** a lieu à l'aide des combinaisons diazoïques par transformation de AzH^2 en $Az{=}Az.R$ et remplacement postérieur de $Az{=}Az.R$ par un halogène (1). Les dérivés halogénés des diazoïques, comme le chlorure de diazobenzène $C^6H^5.Az{=}Az.Cl$ se décomposent directement en les chauffant, dans le cas présent, en chlorobenzène C^6H^5Cl et Az^2. Les produits halogénés de substitution du benzène et de ses dérivés sont aussi obtenus en traitant un sel de diazo (sulfate ou azotate) par les acides halogénés concentrés (2) :

$$C^6H^5Az{=}Az.AzO^3 + HI = C^6H^5I + Az^2 + AzO^3H.$$

Le meilleur moyen de préparer les dérivés chlorés de substitution consiste à préparer le chloroplatinate du diazo ; le précipité difficilement soluble dans l'alcool est recueilli, séché et chauffé avec 10 fois son poids d'un mélange de soude sèche et de sable.

$$2[C^6H^4.CH^3.{}_{(1)}Az{=}Az_{(2)}Cl]PtCl^4 = 2C^6H^4.CH^3.{}_{(1)}Cl_{(2)} + 2Az^2 + PtCl^4.$$

On peut remplacer les chloroplatinates par les sels doubles du chlorure de diazo avec les chlorure ou bromure cuivreux Cu^2Cl^2, Cu^2Br^2.

A la solution refroidie de l'amine dans l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute, peu à peu, la quantité théorique d'azotite de sodium AzO^2Na, et on verse ensuite lentement dans une solution chlorhydrique chauffée de chlorure cuivreux Cu^2Cl^2. La combinaison double qui se forme se décompose généralement de suite

---

1) Les dérivés diazoïques de la série grasse, traités par les halogènes ou les hydracides, remplacent directement le groupe $Az{=}Az$ par une molécule d'halogène ou une molécule d'hydracide.

(2) Au lieu de la solution aqueuse de l'acide chlorhydrique, on se sert de la solution acétique.

avec dégagement d'azote, produit chloré et chlorure cuivreux Cu^2Cl^2, qui se sépare facilement par suite de son insolubilité.

Les produits de substitution halogénés peuvent être également obtenus par l'action des acides halogénés sur les composés diazo-amidés. C'est le meilleur moyen d'obtenir des combinaisons iodées et fluorées. Ainsi le benzène fluoré C^6H^5Fl se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur $C^6H^5.Az=Az.AzC^5H^{10}$ (1).

Pour les composés bromés, on peut utiliser la décomposition des perbromures qui se forment par l'action du brome en solution bromhydrique sur une solution aqueuse de sulfate de diazo. Le composé est lavé à l'alcool et séché. En le chauffant seul ou avec l'acide acétique cristallisable il se décompose selon l'équation :

$$C^6H^5.Az=Az.Br.Br^2 = C^6H^5Br + Az^2 + Br^2.$$

Le remplacement du groupe **-Az=Az-** par les **halogènes** ou les **acides halogénés** a lieu par leur action sur les combinaisons diazoïques de la série grasse. Ainsi l'éther diazo-acétique donne l'éther diodo-acétique (2) par l'iode, en solution alcoolique, et à la température ordinaire ; sous l'action de l'acide chlorhydrique il donne l'éther de l'acide chloracétique

$$CHAz^2.CO^2R + I^2 = CHI^2.CO^2R + Az^2$$
$$CHAz^2.CO^2R + HCl = CH^2Cl.CO^2R + Az^2$$

Remplacement de **OH** *par un* **halogène**. — Le groupe OH alcoolique est remplacé par les halogènes quand on le traite par un acide halogéné concentré ou par un mélange qui dégage ces acides (NaCl et SO^4H^2 ; KBr et SO^4H^2).

Avec l'acide chlorhydrique, la réaction est plus lente, de sorte que généralement on est obligé d'achever la réaction en

(1) Produit de l'action du chlorure de diazobenzène $C^6H^5.Az=AzCl$ sur la pipéridine.

(2) Le titrage par l'iode s'applique à la définition quantitative des combinaisons diazoïques de la série grasse.

chauffant, parfois en tube scellé, ou en présence de déshydratants. L'acide chlorhydrique réagit plus facilement et l'acide iodhydrique encore plus, aussi, dans ce dernier cas, assez souvent il est inutile de chauffer. Au lieu des acides, on peut faire agir sur les alcools, le brome ou l'iode, en présence de phosphore.

Il ne faut pas oublier qu'un excès d'acide peut agir comme réducteur (échange de I par H, voir p. 37). Dans certains cas, cette réaction se produit plus facilement que le remplacement de OH par I. Ainsi l'acide iodacétique $CH^2I.CO^2H$ réagit à froid, même avec l'acide iodhydrique suffisamment étendu, tandis que l'acide glycolique $CH^2(OH).CO^2H$ ne réagit qu'en chauffant avec de l'acide concentré. C'est pourquoi l'acide iodo-acétique ne se forme pas par l'action de l'acide sur l'acide glycolique. L'acide lactique se comporte de même, ce qui le distingue de son isomère l'acide hydracrylique $CH^3{<}^{CH^2.OH}_{CO^2H}$, qui forme aisément un iodure.

Les composés riches en oxhydriles, par l'acide iodhydrique échangent facilement l'un ou l'autre de leurs groupes OH en H, par suite de la réaction de l'acide avec un produit iodé : ainsi avec l'acide glycérique on obtient l'acide β-iodo-propionique ; $CH^2I.CH^2.CO^2H$; l'iode qui se trouve dans le groupe primaire se trouve être alors le plus stable. Dans les alcools polyatomiques, au contraire, l'iode qui se trouve dans le groupe secondaire (dénommé β) montre plus de stabilité.

Si dans le composé il y a plusieurs hydroxyles, selon les conditions de l'expérience, on peut les remplacer par le chlore tous ou en partie. Pour un échange incomplet, on peut se servir, entre autres, du chlorure de soufre S^2Cl^2, qui réagit (1), par exemple, avec le glycol, selon l'équation :

$$2\begin{bmatrix}CH^2.OH\\ |\\ CH^2.OH\end{bmatrix} + 2S^2Cl^2 = 2\begin{bmatrix}CH^2Cl\\ |\\ CH^2.OH\end{bmatrix} + HCl + SO^2 + S^3.$$

(1) Le produit obtenu contient toujours du soufre.

Au lieu de prendre les acides halogénés, on peut prendre différentes combinaisons halogénées du phosphore, qui réagissent avec plus d'énergie (chlorures, bromures, iodures de phosphore). Dans certains corps comme, par exemple, les phénols, les acides carboxyliques et sulfoniques, ce n'est qu'avec leur aide qu'on peut changer OH par un halogène (1).

Le trichlorure est employé dans les cas où, en outre de l'échange de OH, d'autres réactions peuvent se faire, comme la fixation d'acide chlorhydrique. L'alcool propargylique se change suivant l'équation :

$$3(CH{\equiv}C.CH^2.OH) + PCl^3 = 3(CH{\equiv}C.CH^2Cl) + PH^3O^3.$$

Quelquefois, par l'action du trichlorure, on obtient des anhydrides : le benzhydrol $(C^6H^5)^2CH.OH$ donne $[(C^6H^5)^2CH]^2O$.

Le perchlorure est surtout appliqué dans les cas où, les corps renfermant plusieurs OH, il est nécessaire de les remplacer tous : l'érythrite, par exemple donne le tétrachlorure d'érythrène $C^4H^6Cl^4$.

Le pentachlorure et le pentabromure de phosphore sont employés pour l'échange de OH par Cl ou Br dans les phénols, acides carboxyliques et sulfoniques. Dans les acides gras, le même résultat est atteint par l'action de PCl^3 ou $POCl^3$ (2).

Par l'action de PCl^5 sur les oxy-acides, les OH sont rem-

---

(1) Les OH des acides carboxyliques peuvent être remplacés par Cl avec l'acide chlorhydrique, seulement en présence d'anhydride phosphorique. Ainsi, en faisant passer un courant de ce gaz dans l'acide acétique cristallisable mélangé de P^2O^5, le chlorure d'acétyle se forme déjà à 0°. Mais le chlorure de benzoyle ne s'obtient qu'en faisant passer l'acide chlorhydrique dans un mélange de $C^6H^5.CO^2H$ et P^2O^5 chauffé à 200°.

(2) Pour la préparation des bromures d'acides, au lieu de PBr^3, le plus commode à employer, on peut ajouter directement goutte à goutte, au mélange d'acide et de phosphore, du brome en quantité correspondante à l'équation :

$$3RCO.OH + 2PBr^3 = 3R.COBr + 3HBr + P^2O^3.$$

placés par Cl (1) :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide glycolique.}} + 2PCl^5 = \underbrace{\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorure de chloracétyle.}} + 2POCl^3 + 2HCl.$$

La même réaction a lieu avec le perbromure.

Si l'on veut obtenir un dérivé bromé d'un oxy-acide, il faut chauffer ce dernier avec l'acide bromhydrique ou opérer avec le perbromure sur un éther de l'oxy-acide. Ainsi :

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix} + PBr^5 = \begin{matrix}CH^2.Br\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix} + POBr^3 + HBr.$$

Avec divers oxyacides polybasiques il y a formation de dérivés d'acides non saturés : ainsi l'acide malique donne le chlorure de fumaryle ; l'acide tartrique se convertit en chlorure de chloromaléyle.

$$\underbrace{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{Acide malique.}} + 3PCl^5 = \underbrace{\begin{matrix}CO.Cl\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\CO.Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorure de fumaryle.}} + 3POCl^3 + 4HCl.$$

Remplacement d'un halogène par **OH** (voir *Oxydation*, p. 19).

Le remplacement de **O** dans le groupe **CO** des aldéhydes, cétones, acides cétoniques et autres combinaisons par Cl ou

---

(1) Les oxyacides aromatiques donnent d'abord des combinaisons qui contiennent du phosphore et du chlore comme $C^6H^4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>PCl^3$, qui deviennent ensuite, par l'action du perchlorure ou simplement en les chauffant, des chlorures d'acides chlorés $C^6H^4<\begin{matrix}COCl\\Cl\end{matrix}$.

Br a lieu par le perchlorure ou le perbromure (il vaut mieux prendre le chlorobromure, parce que l'on sépare mieux par distillation l'oxychlorure). La réaction se fait à froid; souvent il est nécessaire de la modérer en refroidissant, ou en ajoutant de l'oxychlorure ; dans certains cas il est utile de chauffer, soit à la pression ordinaire, soit en tubes scellés. Pendant cette réaction il y a parfois dégagement d'hydracide.

Le remplacement de O par I^2 ne se fait pas directement. Il faut opérer indirectement, par enlèvement d'eau d'abord, puis action de l'hydracide qui se fixe ensuite sur le corps non saturé,

$$CH^3.CO.CH^3 - H^2O = CH^3.C{\equiv}CH$$
$$CH^3C{\equiv}CH + 2HI = CH^3.CI^2.CH^3.$$

II. — Obtention des dérivés des acides azoteux et azotiques et de l'hydroxylamine.

Remplacement de **H** *par* **AzO**. — L'introduction du groupe AzO par remplacement d'hydrogène uni au carbone n'a lieu que dans peu de cas. On pense que cette action a lieu, par l'action d'un mélange d'azotite de potassium et d'acide sulfurique, sur une solution alcaline des combinaisons nitriques secondaires, comme l'isonitropropane $(CH^3)^2CH.AzO^2$(?), qui se transforme en propylpseudonitrol $(CH^3)^2CAzO.AzO^2$(?).

Quelques bases tertiaires, telles que l'aniline diméthylée $C^6H^5Az(CH^3)^2$, se changent en dérivé nitrosé

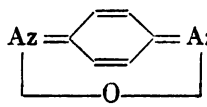
$$C^6H^4.AzO.Az(CH^3)^2$$

(en réalité isonitrosé ou oxime) par la quantité théorique de AzO^2K ou d'azotite d'amyle, ajoutée à leurs solutions chlorhydriques, refroidies fortement.

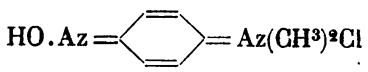
Cette réaction ne paraît pas générale, car les toluidines diméthylées *ortho* (*1.2*) et *para* (*1.4*) ne forment pas de dérivé nitrosé, tandis que la *méta* (*1.3*) fournit $C^6H^3.AzO.CH^3.Az(CH^3)^2$. Il est possible que ce soit non pas une combinaison *nitrosée*, mais bien une combinaison *isonitrosée*.

Les nitrosamines des bases aromatiques sont transformées en dérivés *p.*-nitrosés du genre de la *p.*-nitroso-aniline diméthylée, par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. (Fischer et Hepp.)

D'après les mêmes auteurs, la nitroso-aniline diméthylée serait un azoxy-dérivé, et aurait la formule quinonique

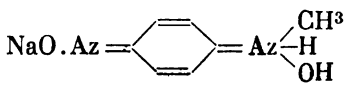


Nitroso-aniline-diméthylée.

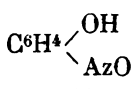


Chlorhydrate de nitroso-aniline-diméthylée.

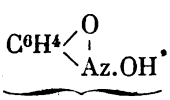
ce qui expliquerait la formation du sel de sodium de la nitroso-aniline monométhylée



D'autres dérivés aromatiques ne réagissent pas avec l'acide nitreux, ou se comportent d'une manière tout à fait différente. Ainsi, avec le phénol, on a obtenu un corps considéré longtemps comme du *nitrosophénol*, et qui est une *quinone-oxime*. Peut-être se forme-t-elle par suite de l'isomérisation de la combinaison nitrosée formée au début :



Nitrosophénol.



Quinone-oxime.

L'acide azoteux, avec les alcools de la série grasse, remplace simplement l'hydrogène du groupe alcoolique pour former les éthers azoteux. On les obtient facilement en saturant l'alcool par Az^2O^3, et la réaction, s'il est nécessaire, est terminée en chauffant; ou bien on ajoute, à un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'eau, une solution d'azotite de potassium, et on isole ensuite l'éther formé. Un moyen fort commode de préparer ces éthers consiste à opérer une

double décomposition entre les alcools et l'éther azoteux de la glycérine $C^3H^5(O.AzO)^3$ (1).

L'hydrogène uni à l'azote des composés imidés est facilement remplacé par AzO sous l'action de l'acide azoteux; il se forme des nitrosamines.

$$(C^6H^5)^2AzH + AzO.OH = (C^6H^5)^2.Az.AzO + H^2O.$$

Ces nitrosamines se préparent en faisant passer Az^2O^3 dans une solution de la base imidée (alcool, éther, benzine, acides, etc.). Le corps formé est séparé en évaporant la solution ou en l'étendant d'eau. On peut employer aussi AzO^2K, que l'on ajoute en quantité théorique à une solution chlorhydrique de la base; ou encore en employant les éthers azoteux des alcools éthylique et amylique.

Les anilides se comportent de la même façon, mais les nitroso qui se forment se distinguent des nitrosamines par leur instabilité.

La nitroso-anilide $(C^6H^5)(CH^3.CO)Az.AzO$ se prépare en faisant passer Az^2O^3 dans une solution d'anilide dans l'acide acétique cristallisable.

La pipéridine et ses dérivés (par exemple la conicine ou α-propylpipéridine) et la tétrahydroquinoline donnent aussi des nitroso.

Remplacement de **H** *par* **AzO²**. — Ce remplacement n'a lieu facilement que dans la série aromatique par l'action de l'acide nitrique. Dans la série grasse, les combinaisons *nitrées* se forment rarement. Signalons cependant la formation de $C(AzO^4)^4$, du nitro-isobutylène, de l'acide nitrobarbiturique. Remarquons aussi que le nitro-styrol a peut-être pour formule $C^6H^5.CH=CH.AzO^2$. Nous parlerons plus loin des combinai-

(1) *Gaz. chim. ital.*, **15**, 351 et 361.

sons nommées *dinitroso*, obtenues par l'action de l'acide azotique sur les cétones.

Dans la série aromatique, la nitration est une réaction des plus générales.

Pour nitrer les hydrocarbures aromatiques, on les verse peu à peu dans l'acide azotique fumant (il vaut mieux qu'il ne renferme pas d'oxyde d'azote), ou, au contraire, on ajoute lentement l'acide au carbure. On verse dans une quantité d'eau assez grande pour isoler le dérivé nitré. Souvent il est plus facile de régler la nitration en opérant dans l'acide acétique cristallisable. L'acide azotique employé dans la majorité des cas a un poids spécifique de 1.50 à 1.52 (1). Dans la nitration du benzène, un excès de benzène diminue le rendement en nitrobenzène, un excès d'acide l'augmente.

La nitration, en général, ne doit pas être faite à une température élevée ; il est nécessaire souvent de refroidir, quelquefois à 0°, car AzO^3H agirait comme oxydant, et si les hydrocarbures ont des chaînes latérales, elles seraient transformées en acides carboxyliques ou en cétones.

Plus il y a de branches latérales, et plus la facilité de nitration augmente. Pour les dérivés nitrés supérieurs, on nitre avec un mélange d'acides sulfurique et azotique et on chauffe au besoin.

Les composés sulfoniques, si on les chauffe fortement en les nitrant, peuvent remplacer leur groupe SO^3H par AzO^2. Ainsi, l'acide sulfomésitylénique $C^6H^2(CH^3)^3SO^3H$, si on ne refroidit pas, donne le dinitromésitylène $C^6H(AzO^2)^2(CH^3)^3$.

Les acides nitrosulfoniques, étant solubles dans l'eau, ne peuvent être séparés par addition de cette dernière ; pour les obtenir, on étend de beaucoup d'eau la liqueur acide et on chasse l'excès d'acide azotique par évaporation au bain-marie.

---

(1) Pour l'action de l'acide nitrique sur les hydrocarbures et dérivés aromatiques selon sa concentration, voir *Annalen*, **224**, 283.

Les phénols se nitrent si facilement qu'il est inutile de prendre l'acide azotique fumant. Les éthers phénoliques se comportent de même. Les composés amidés (1) réagissent facilement avec l'acide azotique et donnent d'un coup des produits nitrés supérieurs ou bien des matières résineuses ; aussi ne faut-il prendre que la quantité théorique d'acide, ou le prendre très étendu.

Pour l'aniline, par exemple, on la dissout dans une grande quantité d'acide sulfurique froid et on ajoute peu à peu un mélange de la quantité théorique d'acide azotique dans l'acide sulfurique. La réaction terminée, on étend d'eau et on neutralise l'acide pour précipiter la combinaison nitro-amidée. Au lieu d'acide sulfurique, on peut employer l'acide acétique cristallisable.

Dans la majorité des cas, on ne nitre pas la combinaison amidée elle-même, mais les anilides; la réaction marche très bien, et, selon la concentration de l'acide, on arrive à des produits mono ou dinitrés.

Le groupe AzO^2 remplace toujours l'hydrogène dans le noyau benzénique de la base, même dans le cas où l'anilide contient un reste d'acide aromatique. Les anilides des acides oxybenzoïques offrent une exception; pendant la nitration du salicylanilide $C^6H^4.\overset{(2)}{O}H.\overset{(1)}{C}O.AzH.C^6H^5$ on obtient principalement $C^6H^3.\overset{(5)}{Az}O^2.\overset{(2)}{O}H.\overset{(1)}{C}O.AzH.C^6H^5$.

Des nitro-anilides on obtient par saponification, en chauffant avec un acide halogéné concentré ou avec la soude caustique, les combinaisons nitro-amidées. Pour l'obtention des composés nitrés par réduction des produits dinitrés, voir p. 46.

Les acides carboxyliques se nitrent moins facilement. Contenant des branches latérales, on doit les nitrer, en refroidissant ou en employant un acide moins concentré.

---

(1) Pour l'obtention des nitrodiméthylamines, voir p. 28.

Les acides oxycarboxyliques, comme les acides-phénols, se nitrent très bien : l'acide salicylique avec l'acide azotique fumant donne immédiatement un acide dinitré; pour obtenir un acide mononitré, il faut diluer l'acide azotique dans l'acide acétique cristallisable.

Les aldéhydes et les cétones demandent un refroidissement énergique; on les nitre avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

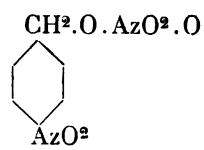
La quinoléine et ses dérivés remplacent seulement leur hydrogène du noyau benzénique et non ceux du noyau pyridique, par l'action de AzO^3H.

La formation des éthers azotiques par l'action de AzO^3H sur les alcools donne lieu au remplacement de l'hydrogène de OH par AzO^2. Fréquente dans la série grasse, cette réaction est rare dans la série aromatique.

L'acide azotique employé, D = 1,3 — 1,4, est privé de vapeurs nitreuses par l'urée ; puis on le refroidit et on le mélange avec l'alcool de la série grasse. L'éther formé est séparé par distillation ou addition d'eau. Si l'alcool réagit difficilement, on chauffe ou on emploie l'acide sulfurique. Il faut éviter la formation de vapeurs nitreuses rouge-brun.

Plusieurs oxy-acides se comportent comme les alcools.

Parmi les alcools aromatiques, il n'y a que l'alcool nitrobenzylique symétrique qui donne un éther azotique.



Pour sa préparation, voir p. 73.

Le remplacement de AzH^2 *par* AzO^2 peut s'effectuer par l'intermédiaire des combinaisons diazoïques, dont on traite

les sels azoteux par le sous-oxyde de cuivre. Par exemple, l'azotite de diazobenzène $C^6H^5.Az{=}Az.O.AzO$ donne avec dégagement de Az^2 le nitrobenzène $C^6H^5.AzO^2$.

Le composé amidé est dissous dans 2 molécules acide azotique, ou dans 1 molécule acide sulfurique étendu, puis on ajoute 1 molécule de nitrite alcalin, puis une deuxième molécule pour former le sel. On ajoute à la solution du sous-oxyde de cuivre : il y a dégagement d'azote et formation de composé nitré.

Remplacement d'un **halogène** *par un groupe* AzO^2. — C'est à peu près le seul moyen d'obtenir les dérivés nitrés de la série grasse par la réaction $C^nH^{2n+1}I$ et $AgAzO^2$ ou $KAzO^2$. Cependant on ne saurait encore affirmer sûrement que les composés obtenus sont véritablement des combinaisons nitrées (1).

Ils ne sont pas seuls à se former; il y a toujours en même temps une plus ou moins grande quantité de leurs isomères (2), les éthers azoteux. Plus le carbone auquel est lié l'iode est hydrogéné, et moins il se forme de ces éthers azoteux ; ainsi l'iodure de méthyle CH^3I ne fournit que du nitrométhane (?). L'iodure d'éthyle $CH^3.CH^2I$ donne moitié éther azoteux et moitié nitro-éthane, enfin, l'iodure d'isobutyle tertiaire $(CH^3)^3CI$ ne forme qu'un peu de nitro-butane. Dans certains cas, on obtient des hydrocarbures non saturés comme produits secondaires ; pendant la réaction du nitrite d'argent $AgAzO^2$ sur l'iodure de butyle secondaire $CH^3.CH^2.CHI,CH^3$, il se dégage du butylène.

On part généralement des combinaisons iodées, très rarement des composés bromés. La réaction, surtout au commen-

---

(1) *J. soc. phy.-chim. russe*, **18**, 385.

(2) En cela, se manifeste la différence entre la réaction RI et $MAzO^2$ jusqu'à un certain point comparable à RI et MSO^3H; dans ce dernier cas on n'obtient guère que des composés sulfoniques, sans formation d'éthers isomères avec eux, comme cela a lieu avec les combinaisons nitrées.

cement, se fait avec énergie, de sorte qu'il est prudent d'introduire le nitrite d'argent par petites portions et de bien refroidir le vase qui contient la combinaison halogénée. (*J. soc. phy.-chim. russe*, **14**, 227). Dans ces conditions, on arrive à près de 66 0/0 en nitro-éthane.

La séparation des dérivés nitrés et des éthers azoteux n'offre pas de difficulté, ces derniers étant plus volatils. On peut les séparer aussi par addition de soude alcoolique, car les composés nitrés, sauf les tertiaires, forment des dérivés sodiques qui sont difficilement solubles.

Pendant la réaction de l'alcool iodo-éthylique $CH^2I.CH^2.OH$ avec le nitrite d'argent $AgAzO^2$, il se forme de l'alcool nitro-éthylique $CH^2.AzO^2.CH^2.OH$(?). Mais l'iodure d'éthylène et le chloro-iodure d'éthylène ne réagissent pas complètement avec le nitrite $AgAzO^2$, et on n'obtient pas de composés dinitrés.

Ces composés dinitrés se forment par l'action de l'azotite de potassium, $KAzO^2$, sur les dérivés bromo-nitrés. Par exemple, à la solution alcoolique de bromo-nitro-éthane $CH^3.CHBr.AzO^2$, on ajoute une solution aqueuse d'azotite $KAzO^2$, et ensuite une solution alcoolique alcaline; on a $CH^3.CK(AzO^2)^2$, qui, traité par l'acide sulfurique, donne du dinitro-éthane $CH^3.CH(AzO^2)^2$ (?).

Des combinaisons nitrées semblables sont obtenues par l'action de l'acide azotique sur les éthers acétylacétiques substitués et sur les alcools secondaires (l'alcool isopropylique excepté). Chancel ne les considère pas comme des combinaisons nitrées, mais comme des éthers azoteux de dihydrates. Ainsi, il admet pour le dinitropropane $CH^3.CH^2.CH(AzO^2)^2$ la formule $CH^3.CH^2.CH(OAzO)^2$. La formation des sels de potassium (cristaux jaunes) de ces combinaisons dinitrées ou acides azoteux alcooylés, présente une réaction caractéristique des alcools secondaires. (*Bull. soc. chim.* Paris. **31**, 504.)

L'iodo-benzène C^6H^5I avec le nitrite d'argent $AgAzO^2$ réagit quand on chauffe très longtemps, en donnant des dérivés

nitrés du phénol. Avec l'iodure de benzyle $C^6H^5.CH^2I$, on a de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque et du bioxyde d'azote AzO.

Dans certains cas, l'halogène des acides carboxyliques peut aussi être remplacé par AzO^2. Ainsi le bromo-acétate d'éthyle $CH^2Br.CO^2.C^2H^5$ avec le nitrite d'argent $AgAzO^2$ donne le nitro-acétate d'éthyle $CH^2(AzO^2)CO^2.C^2H^5$; de même l'acide β-bromo-propionique $CH^2Br.CH^2.CO^2H$ se transforme en acide β-nitropropionique $CH^2(AzO^2)CH^2.CO^2H$. Avec l'acide chloroacétique $CH^2Cl.CO^2H$ et l'azotite de potassium AzO^2K, au lieu d'un acide nitro-acétique, on obtient des produits de décomposition $CH^3.AzO^2$ et CO^2.

Remplacement d'un **halogène** *par* **O.AzO**. — Formation des éthers azoteux de RI et $MAzO^2$ (voir p. 71).

Remplacement d'un **halogène** *par* **O.AzO²**. — Formation d'éthers azotiques par l'action de l'azotate d'argent $AgAzO^3$ sur les combinaisons halogénées. L'éther azotique de l'alcool allylique s'obtient par la réaction :

$$\underbrace{CH^2{=}CH.CH^2Br}_{\text{Bromure d'allyle.}} + AgO.AzO^2 = \underbrace{CH^2{=}CH.CH^2.O.AzO^2}_{\text{Nitrate d'allyle.}} + AgBr.$$

Également le chlorure de benzyle *p*.-nitré $C^6H^4{<}^{CH^2Cl\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$, avec l'azotate d'argent, donne $C^6H^4{<}^{CH^2.O.AzO^2\ (1)}_{AzO^2\ (4)}$.

Remplacement de H^2 *par* **>Az.OH**. — Quand l'acide azoteux agit sur les corps qui renferment CH^2 (dans le voisinage de groupes négatifs comme CO ou AzO^2), la réaction suivante a lieu

$$R^2.CH^2 + AzO.OH = H^2O + R^2C{=}Az.OH$$

et l'on obtient les composés isonitrosés. Ainsi :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\|\\CH^2\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther malonique.}} + AzO.OH = H^2O + \underbrace{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\|\\C=Az.OH\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}}_{\begin{matrix}\text{Éther}\\\text{isonitroso-malonique.}\end{matrix}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CO.CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther acétylacétique.}} + AzO.OH = H^2O + \underbrace{\begin{matrix}CO.CH^3\\|\\C=Az.OH\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}}_{\begin{matrix}\text{Éther}\\\text{isonitroso-acétylacétique.}\end{matrix}}$$

Pour obtenir l'éther isonitrosomalonique, on fait passer Az^2O^3 dans un mélange d'éther malonique et d'alcoolate de soude jusqu'à refus d'absorption; on ajoute de l'eau pour séparer l'isonitroso. Pour obtenir l'éther isonitroso-acétylacétique, à l'éther acétylacétique en solution alcoolique alcaline, on ajoute l'azotite de potassium $KAzO^2$, on refroidit bien le mélange, et on verse ensuite de l'acide sulfurique à 20 0/0. La réaction terminée, le liquide est rendu alcalin et on enlève, par l'éther, l'éther acétylacétique qui n'a pas réagi ; on acidifie de nouveau et épuise aussi à l'éther la combinaison isonitrosée.

Le cyanure de benzyle $C^6H^5.CH^2.CAz$, par le nitrite d'amyle en présence d'un alcoolate, se transforme également en isonitroso $C^6H^5C\begin{matrix}CAz\\\diagdown Az.OH\end{matrix}$.

Les éthers acétylacétiques substitués de la formule générale $CH^3.CO.CHR.CO^2.C^2H^5$, pendant leur transformation en dérivés nitrosés, se saponifient en même temps et finalement la réaction s'exprime ainsi :

$$CH^3.CO.C\begin{matrix}CH^3\\\diagdown\boxed{H}\\\diagdown\boxed{CO^2.C^2H^5\ OH}\end{matrix} + \boxed{H} + \boxed{O}\ Az.OH = \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3.CO.C=Az.OH\end{matrix}}_{\text{Isonitroso-cétone.}} + CO^2 + H^2O + C^2H^6O$$

Les isonitroso-cétones peuvent s'obtenir en traitant les cétones par l'azotite d'amyle en présence d'acide chlorhydrique ou d'éthylate de sodium.

Les combinaisons nitrées (?) primaires (ou plutôt leurs dérivés métalliques) se transforment en dérivés nitroliqués (leurs sels) par l'acide nitreux. On suppose qu'il se produit un échange de H^2 contre >Az.OH.

$$\underbrace{R.CH^2.AzO^2}_{\text{Composé nitré.}} \qquad \underbrace{R.C\begin{matrix}\diagup AzO^2 \\ \diagdown Az.OH\end{matrix}}_{\text{Acide nitrolique.}}$$

Pendant la formation des combinaisons diazoïques, il se produit également le remplacement de H^2 (du groupe AzH^2) par >Az.OH (ou >Az.Cl, >Az.AzO^3, etc.).

Le remplacement d'un **halogène** *par* **>Az.OH** a lieu par l'action de l'hydroxylamine sur les combinaisons qui renferment 2 atomes d'halogène, près d'un atome de carbone. Le dibromo-nitro-éthane $CH^3.CBr^2.AzO^2$ (?) se transforme en acide éthylnitrolique $CH^3.C\begin{matrix}\diagup Az.OH \\ \diagdown AzO^2\end{matrix}$ (?).

Les dérivés halogénés de substitution des cétones se comportent de même; mais alors leur oxygène réagit aussi avec l'hydroxylamine $H^2Az.OH$, et l'on obtient des acides cétoximiques:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl^2\end{matrix}}_{\text{Dichloro-cétone.}} + 2H^2Az.OH = \underbrace{\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ C=Az.OH \\ | \\ CH=Az.OH\end{matrix}}_{\text{Cétodioxime.}} + H^2O + 2HCl.$$

Remplacement de **O** *par* **>Az.OH.** — Les aldéhydes, les cétones ainsi que les quinones, remplacent O par Az.OH sous l'action de l'hydroxylamine en solution aqueuse ou alcoolique, pour donner les aldoximes, cétoximes et quinones-oximes. La réaction se fait tranquillement à froid en laissant les deux corps en contact. Il est plus commode de se servir de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine $H^2Az.OH.HCl$ (la présence de AzH^4Cl ne nuit pas) avec une quantité théorique de carbonate de sodium.

Les acides cétoniques ou aldéhydiques et leurs éthers réagissent facilement avec l'hydroxylamine.

Les corps qui contiennent 2 groupes CHO ou CO réagissent avec deux et quelquefois une seule molécule d'hydroxylamine. Le glyoxal donne la glyoxime.

$$\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} + 2AzH^2.OH = \begin{matrix}CH=Az.OH\\|\\CH=Az.OH\end{matrix} + 2H^2O.$$

L'oxime obtenue avec l'anthraquinone $C^6H^4<\begin{matrix}AzOH\\\|\\C\\CO\end{matrix}>C^6H^4$ ne réagit plus sur l'hydroxylamine, tandis que son isomère, préparée avec la phénanthrène-quinone, réagit, à 180°, avec l'hydroxylamine, mais au lieu de la dioxime, on a son anhydride

$$\underbrace{\begin{matrix}C^6H^4.CAz.OH\\|\quad|\\C^6H^4.CO\end{matrix}}_{\text{Oxime.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^6H^4.CAz.OH\\|\quad|\\C^6H^4.CAz.OH\end{matrix}}_{\text{Dioxime.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^6H^4.CAz\\|\quad|\\C^6H^4.CAz\end{matrix}\!\!>\!O.}_{\text{Anhydride.}}$$

L'oxime qui correspond à la benzoquinone et qui est le nitrosophénol, obtenue par l'action de l'hydroxylamine sur la quinone, réagit encore sur une nouvelle molécule en donnant la quinonedioxime $C^6H^4(Az.OH)^2$.

III. — Obtention des dérivés de AzH^3.

Le remplacement d'un **halogène** *par* **AzH^2** dans la série grasse et dans les branches latérales de la série aromatique a lieu par l'action de l'ammoniaque sur les éthers halogénés. Cependant la réaction ne s'exprime pas par l'équation simple $RI + 2AzH^3 = RAzH^2 + AzH^3.HI$, parce que, outre les amines primaires, on obtient aussi les secondaires, etc. (1),

(1) Selon les travaux de Malbo, ces composés se forment successivement, et comme il y a toujours un excès d'ammoniaque, on obtient les bases libres, leur alcalinité étant plus faible que celle de l'ammoniaque qui décompose leurs sels.

suivant le temps, la température et la quantité de corps réagissants. Il faut tenir compte aussi des solutions aqueuses ou alcooliques d'ammoniaque, et enfin du caractère de la combinaison halogénée. Dans le cas de combinaisons primaires, on a, non seulement des amines tertiaires, mais aussi des dérivés de l'ammonium; dans le cas des corps secondaires, on arrive principalement à des bases primaires. Les iodures tertiaires réagissant avec l'ammoniaque ne donnent pas d'amines; ils se décomposent avec formation d'hydrocarbures non saturés (1). La réaction s'opère en tubes scellés à 100° (2).

La séparation des amines primaires des produits formés en même temps est quelquefois très difficile. Dans les homologues inférieurs on ne saurait avoir recours à la distillation, la différence des points d'ébullition des amines primaires, secondaires et tertiaires étant trop faible. Généralement, on a recours aux éthers oxaliques.

Le produit de la réaction est évaporé au bain-marie, puis au mélange de sels, on ajoute de la potasse, et on distille. Les iodures d'ammonium R^4AzI restent et ne sont pas décomposés par la potasse, dans le produit distillé on a les amines $R.AzH^2$, $R.AzH$ et R^3Az. Ce mélange d'amines est traité par l'éther oxalique (3).

On peut séparer les amines aromatiques par cristallisation fractionnée de leurs sels ; les sels des secondaires sont moins solubles que ceux des primaires et plus que ceux des tertiaires. En outre, en profitant des différences de basicité, on peut les séparer par les acides. Ainsi, un mélange de benzylamines, repris par une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu, abandonnera d'abord les mono et dibenzylamines

(1) W. Roudneff, *Sur les combinaisons amidées des radicaux tertiaires de carbures d'hydrogène*. Kasan, 1879. (En russe.) — D'ailleurs, pendant la réaction des iodures secondaires sur l'ammoniaque et les amines, il se forme facilement des hydrocarbures non saturés. L'iodure d'isopropyle $(CH^3)^2CHI$ avec l'isopropylamine $[(CH^3)^2CH]AzH^2$ donne le propylène $CH^3.CH=CH^2$.

(2) La méthylamine $CH^3.AzH^2$ peut être obtenue à la température ordinaire en liquéfiant un mélange de chlorure de méthyle et d'ammoniaque.

(3) *Comptes rendus*, **92**, 250.

$(C^6H^5.CH^3)^2AzH$ et $(C^6H^5.CH^3)AzH^2$ que l'on séparera ensuite par cristallisation ; le résidu sera l'amine tertiaire $(C^6H^5CH^2)^3Az$.

L'halogène des chlorhydrines ($CH^2Cl.CH.^2OH$) ainsi que des produits de substitution des acides carboxyliques est également remplacé par AzH^2. L'éther de l'acide chloroformique ClCO.OR donne par l'ammoniaque de l'acide carbamique $AzH^2.CO.OR$. Les éthers d'autres chloracides se comportent un peu différemment : ils se transforment en amides d'acides chlorés. Avec le chloracétate d'éthyle $\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$ on obtient la chloroacétamide $\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.AzH^2\end{matrix}$, qui, chauffée avec l'ammoniaque, remplace son chlore et donne l'amido-acétamide $AzH^2.CH^2.CO.AzH^2$.

Pour la préparation de semblables amides, on les chauffe avec l'hydrate de plomb PbO^2H^2 ; le sel de plomb ainsi obtenu est décomposé au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Les autres éthers des acides inorganiques se comportent comme les combinaisons halogénées.

Dans le noyau aromatique, on enlève rarement les halogènes par l'ammoniaque. Les bromo-nitro $C^6H^4<^{AzO^2\ (2)}_{Br\ (1)}$ et chloro-nitrobenzène $C^6H^4<^{(1)}_{AzO^2\ (4)}$, chauffés en tubes scellés à 180°, avec l'ammoniaque, donnent la nitraniline (1). Dans le chlorodinitrobenzène $C^6H^3<^{Cl\ (1)}_{AzO^2\ (2)}_{AzO^2\ (4)}$ le chlore est remplacé par une simple ébullition avec l'ammoniaque aqueuse. Le composé bromé correspondant réagit plus difficilement, et le composé iodé encore moins facilement.

---

(1) Le bromonitrobenzène *méta* $C^6H^4<^{Br\ (1)}_{AzO^2\ (3)}$ ne réagit presque pas avec l'ammoniaque.

Si deux groupes AzO^2 se trouvent dans une position voisine (*ortho*), l'un d'eux peut être remplacé par AzH^2. Le chlorodinitrobenzène $C^6H^3\begin{cases}Cl\ (1)\\AzO^2\ (3)\\AzO^2\ (4)\end{cases}$ se transforme en toluidine chloronitrée $C^6H^3\begin{cases}Cl\ (1)\\AzH^2\ (3)\\AzO^2\ (4)\end{cases}$.

Le remplacement des halogènes par AzH^2 se fait facilement par l'action de l'ammoniaque aqueuse ou gazeuse sur les chlorures des acides carboxyliques. La réaction s'opère à froid et donne de bons résultats. Dans la série grasse, comme produits accessoires, il se forme des amines secondaires.

Pour la réaction, on prend l'acide additionné de trichlorure de phosphore $POCl^3$, et non le chlorure tout préparé.

En traitant avec précaution par l'ammoniaque les combinaisons, comme le chlorure de propionyle dichloré

$$CH^3.CCl^2.COCl,$$

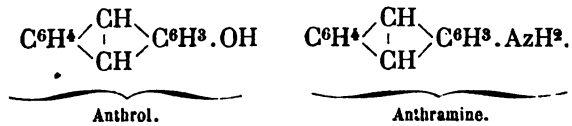
le chlore n'est remplacé que dans le groupe COCl.

Les chlorures des acides sulfoniques réagissent plus difficilement ; on peut en obtenir des amides, sinon par l'ammoniaque gazeuse en solution éthérée, du moins par ébullition prolongée avec l'ammoniaque aqueuse.

Remplacement de **OH** par **AzH^2**. — On ne peut l'effectuer qu'en chauffant avec l'ammoniaque ou ses sels, en tubes scellés, avec ou sans déshydratants. Avec les alcools gras, il se forme des amines primaires, secondaires et tertiaires, et assez souvent comme produits secondaires des hydrocarbures non saturés. On peut commodément se servir de chlorure de zinc ammoniacal qu'on prépare en faisant passer de l'ammoniaque sur du chlorure de zinc en poudre chauffé à 300°. (Ce dernier absorbe le quart de son poids en AzH^3.) Le corps R.OH est chauffé quinze heures à 250° avec le chlorure ammo-

niacal. Le rendement est de 50 à 75 0/0 suivant le poids de l'alcool mis en réaction.

La réaction avec les phénols se fait plus facilement. La β-naphtylamine, avec une certaine quantité de β-dinaphtylamine s'obtient en faisant passer l'ammoniaque sèche sur le β-naphtol fortement chauffé. L'anthrol donne l'anthramine



Anthrol. Anthramine.

Chauffé, à 200°, avec l'ammoniaque aqueuse, l'alizarine se transforme en diamido-anthraquinone. Beaucoup de nitrophénols réagissent aussi facilement avec l'ammoniaque en solution concentrée. Avec d'autres phénols, le phénol ordinaire par exemple, on est obligé de les chauffer avec des chlorures de zinc ou de calcium ammoniacaux à des températures élevées.

Une partie du phénol reste inattaqué ; il est facile de le séparer de $RAzH^2$ à l'aide des acides et des alcalis.

Les cyanhydrines des dihydrates (produit de la combinaison de l'acide cyanhydrique avec les aldéhydes et les cétones) réagissent avec une facilité remarquable sur l'ammoniaque en donnant les nitriles des acides α-amidocarboxyliques. Ainsi :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CAz \end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} AzH^2 \\ CAz \end{matrix} + H^2O.$$

Ce dernier corps par saponification donne l'acide amidopropionique ou alanine.

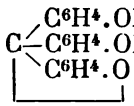
Les acides de la série grasse remplacent OH par AzH^2, et se transforment en amides, si on les traite par le sulfocyanate d'ammoniaque $CAzS.AzH^4$;

$$2CH^3.CO.OH + CAzS.AzH^4 = 2CH^3.CO.AzH^2 + COS + H^2O;$$

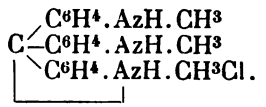
comme produit secondaire, on obtient généralement une certaine quantité de nitrile.

Remplacement de **OH** par **AzH.R** et **AzR²**.

Il suffit de chauffer les corps phénoliqués avec des amines primaires et secondaires $AzH^2.R$, $AzH.R^2$. La réaction est quelquefois plus facile qu'avec l'ammoniaque. Ainsi l'aurine se transforme plus facilement en rosaniline triméthylée, qu'en rosaniline (Dale et Schorlemmer, *Annalen*, **217**, 387).



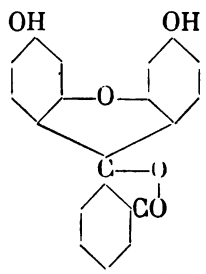
Aurine.



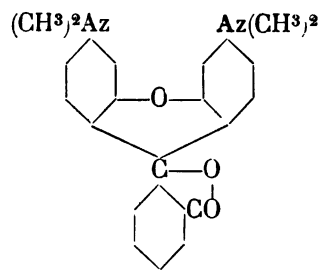
Rosaniline trimétylée
(Violet d'Hofmann).

L'α et le β naphtol se transforment en α et β naphtylamine monométhylée par l'action de la monométhylamine (*Brevet allemand*, n° 14612).

La fluorescéine chauffée avec de la diméthylamine donne de la tétraméthyl-diamidofluorescéine ou rhodamine couleur rouge magnifique (Grimaux. Expériences inédites, 1889).



Fluorescéine.



Rhodamine.

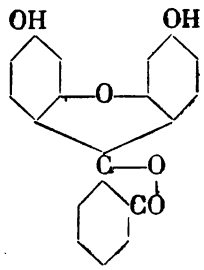
Ces cas peuvent être considérés comme une condensation indirecte avec dégagement d'eau (V. page 154).

Remplacement de **O** par **AzH**. — Il s'opère dans certains cas par l'action de l'ammoniaque. Ainsi, différents dérivés du pyrone $C^5H^4O^2$, chauffés avec l'ammoniaque, et quelquefois

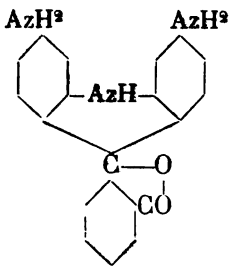
même à la température ordinaire, se transforment en dérivés du pyridone $C^5H^4O.AzH$. L'acide $C^5H^3O^2CO^2H$ forme

$$C^5H^4OAzCO^2H \ (1).$$

En chauffant la fluorescéine avec de l'ammoniaque, on a obtenu le remplacement, non seulement des OH par AzH^2, mais aussi celui de O par AzH. Les auteurs donnent les formules suivantes à leurs corps (*Berichte*, **21**, 3376).



Fluorescéine.



Diamido-imido-fluorescéine.

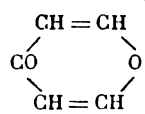
Remplacement de **S** *par* **AzH**. — Le soufre uni au carbone par deux atomicités peut se remplacer par AzH par l'action de l'ammoniaque. Cette réaction ne se fait généralement qu'en présence de matières réagissant sur l'hydrogène sulfuré, telles que les oxydes de plomb ou de mercure PbO, HgO.

Ainsi, avec les thio-urées, on obtient les guanidines :

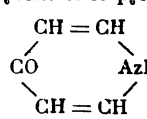
$$SC\begin{matrix}AzH^2\\AzHC^6H^5\end{matrix} + AzH^3 + PbO = C\begin{matrix}AzH^2\\=AzH\\AzH.C^6H^5\end{matrix} + PbS + H^2O.$$

---

(1) Les formules suivantes représentent le pyrone et le pyridone :



Pyrone.



Pyridone.

Comme dérivés du pyrone, il y a encore, entre autres, l'acide méconique, l'acide chélidonique, qui est bibasique $C^5H^2O^2(CO^2H)^2$, et l'acide pyroméconique, qui probablement ne renferme pas de groupe carboxyle, mais qui doit être l'oxypyrone $C^5H^2(OH)O^2$.

Les thio-amides réagissent de la même manière avec l'ammoniaque en présence du chlorure mercurique $HgCl^2$.

IV. — Procédés pour l'obtention des combinaisons thio et sulfo et des éthers acides d'acide sulfurique.

Remplacement de **O** *par* **S**. — On emploie généralement le pentasulfure de phosphore P^2S^5 ; mais dans les groupes CO, il est aussi remplacé par l'action de l'hydrogène sulfuré; les aldéhydes et les cétones se transforment ainsi en thiocombinaisons.

La benzophénone $(C^6H^5)^2CO$ à 100°, par le pentasulfure P^2S^5, ou par une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque donne le mercaptan $C^{26}H^{20}(HS)^2 = [(C^6H^5)^2I.SH]^2$.

Les amides se transforment en thioamides par le pentasulfure de phosphore P^2S^5, mais comme par une réaction énergique, il peut y avoir enlèvement d'acide sulfhydrique et formation de nitriles, il vaut mieux prendre les anilides. Ainsi la formianilide $C^6H^5.AzH.COH$, chauffée au bain-marie avec P^2S^5 donne $C^6H^5.AzH.CSH$.

Les éthers cyaniques, par l'action de P^2S^5, donnent les sulfocyanates. L'oxygène du groupe OH n'est remplacé par le soufre que par P^2S^5. L'acide acétique donne l'acide thioacétique.

Avec les phénols, outre les mercaptans, le pentasulfure P^2S^5 donne encore des éthers phosphorés. Exemple :

$$8C^6H^5.OH + P^2S^5 = 2[PO(OC^6H^5)^3] + 3H^2S + 2C^6H^5.SH.$$

Pour remplacer O à l'aide de P^2S^3 (voir p. 36).

Remplacement des **halogènes** *par le* **soufre**. — On emploie les sulfures métalliques. Ainsi

$$2CH^3I + R^2S = (CH^3)^2S + 2RI.$$

Mais les produits résultant de l'action du pentachlorure de phosphore PCl^5 sur les anilides, se transforment en thio-anilides par l'action de l'acide sulfhydrique (ainsi le composé $C^6H^5.CCl^2.AzH.C^6H^5$ se convertit en thiobenzanilide).

Remplacement des **halogènes** *par* **HS**. — On chauffe la combinaison halogénée avec une solution aqueuse ou alcoolique de sulfhydrate de potassium KSH

$$C^2H^5Br + KSH = C^2H^5.SH + KBr.$$

Quelquefois, avec le mercaptan, on obtient d'autres composés sulfurés, selon l'équation :

$$2RCl + 2KSH = R^2S + H^2S + 2KCl.$$

Les chlorures des acides carboxyliques et sulfoniques se comportent de même avec le sulfhydrate de potassium. L'halogène qui se trouve dans le noyau aromatique est remplacé par HS dans les mêmes circonstances où il est remplacé par OH et AzH^2. Ainsi le nitrodichlorobenzène $C^6H^3\begin{cases}Cl\ (1)\\AzO^2\ (2)\\Cl\ (4)\end{cases}$ par le sulfure d'ammonium donne $C^6H^3\begin{cases}SH\ (1)\\AzO^2\ (2)\\Cl\ (4)\end{cases}$.

Remplacement de **AzH^2** *par* **HS**. — Dans certains cas, il peut se réaliser à l'aide des composés diazoïques. Si, en effet, à l'acide diazobenzènesulfonique $C^6H^5\begin{cases}Az\\SO^3\end{cases}Az$, on ajoute une solution alcoolique de sulfure de potassium K^2S, il se produit un abondant dégagement d'azote et il se forme $C^6H^4\begin{cases}SK\\SO^3K\end{cases}$; la réaction donne lieu à la formation de différents produits secondaires.

Remplacement de **AzH** *par* **S**. — Il s'opère par l'action directe de l'acide sulfhydrique. Ainsi $C^6H^5.C\begin{cases}AzH\\Az(C^6H^5)^2\end{cases}$, chauffé

à 130°, avec l'hydrogène sulfuré, se transforme en

$$C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown Az(C^6H^5)^2\end{matrix}.$$

La réaction est plus nette en chauffant les amidines en tube scellé avec le sulfure de carbone

$$C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown Az(C^6H^5)^2\end{matrix} + CS^2 = C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown Az(C^6H^5)^2\end{matrix} + CS.AzH.$$

De la même façon, on peut aussi remplacer Az.R par S.

Remplacement de H *par* $SO^2.OH$. — C'est par l'action de l'acide sulfurique concentré ou fumant, de l'anhydride ou de la chlorhydrine $SO^2(OH)Cl$ que l'on y arrive.

Les monosulfoniques des hydrocarbures aromatiques s'obtiennent en traitant ces derniers à froid et plus rapidement à chaud par l'acide sulfurique anglais. Avec l'acide chlorosulfurique $SO^2(OH)Cl$, on opère à froid, en refroidissant même, s'il est nécessaire.

Les acides sulfoniques insolubles se séparent par addition d'un peu d'eau ; on peut les faire recristalliser dans l'acide sulfurique pas trop étendu. Pour les acides solubles, on sature la liqueur acide étendue d'eau par le carbonate de baryum ou de plomb, et on purifie les sels par cristallisation, après avoir enlevé le sulfate insoluble par filtration. Le sel est ensuite décomposé par les acides sulfurique ou sulfhydrique.

Pour séparer les isomères, on en fait les chlorures en les traitant par le pentachlorure de phosphore PCl^5, et puis les amides par l'action de l'ammoniaque. Après cristallisation de ces amides, on met l'acide en liberté en chauffant sous pression, avec l'acide chlorhydrique.

Pour les combinaisons renfermant plusieurs groupes SO^3H, il vaut mieux prendre l'acide sulfurique fumant et chauffer, ou encore faire passer les vapeurs de l'hydrocarbure dans l'acide à 66° chauffé.

L'anhydride SO^3 et l'acide chlorosulfurique $SO^2.OH.Cl$, à une température élevée, peuvent donner lieu à la formation de sulfones ; on les sépare facilement, vu leur insolubilité dans l'eau.

Les produits de substitution halogénés et nitrés des carbures aromatiques se comportent avec l'acide sulfurique comme les carbures eux-mêmes (1) ; quelques produits bromés et iodés donnent avec les sulfacides des produits de substitution halogénés supérieurs. Ainsi le dibromobenzène $C^6H^4Br^2$ (1.4) donne le tétrabromo $C^6H^2Br^4$ et l'hexabromobenzène C^6Br^6 (2).

Les combinaisons amidées donnent facilement des acides sulfoniques en chauffant, à 180-200°, leurs sulfates simples ou alcoylés, jusqu'à cessation de dégagement d'eau ou d'alcool (3). Ainsi :

$$C^6H^5.AzH^2.SO^4H^2 = C^6H^5.AzH^2{}_{(1)}SO^3H_{(4)} + H^2O,$$

$$C^6H^4\!<\!{}^{CH^3\ (1)}_{AzH^2\ (2)}\,HO.SO^2.OC^2H^5 = C^6H^3\!<\!{}^{CH^3\ (1)}_{AzH^2\ (2)}_{SO^2OH\ (5)} + C^2H^6O.$$

Sulfovinate d'o.-toluidine.

Les deux procédés donnent de bons rendements en acide sulfonique (4).

Un cas particulier pour obtenir les acides amidosulfoniques consiste dans l'action de l'hydrosulfite d'ammoniaque sur les composés nitrés. L'α-nitronaphtaline $C^{10}H^7AzO^2$ se transforme en sel ammoniacal de l'acide amidosulfonaphtalique ou acide naphthionique $C^{10}H^6.AzH^2.SO^3AzH^4$.

La température a une grande importance pour l'obtention des divers isomères, particulièrement pour les phénols

---

(1) Les corps renfermant l'halogène dans une chaîne latérale se carbonisent par l'acide sulfurique.

(2) L'acide joue le rôle d'agent de bromuration.

(3) Les amines grasses par l'anhydride sulfurique donnent des acides sulfaminiques : $C^2H^5.AzH^2 + SO^3 = SO^2\!<\!{}^{OH}_{AzH.C^2H^5}$.

(4) Les éthers sulfoviniques des composés amidés s'obtiennent par double décomposition des sels de calcium $(C^2H^5.SO^4)^2Ca$ avec les oxalates des bases.

sulfoniques. On peut aussi opérer avec l'acide chlorosulfurique $SO^2.OH.Cl$ sur une solution de phénol dans le sulfure de carbone.

Les acides carboxyliques de la série grasse se transforment en sulfoniques par l'anhydride SO^3 ou l'oxychlorure de sulfuryle $SO^2.OH.Cl$ (chlorhydrine sulfurique); dans la série aromatique, il faut l'acide sulfurique fumant à haute température.

L'acide sulfurique réagit difficilement sur le noyau pyridique. Avec la pyridine, il faut chauffer à 320°. Aussi la quinoléine donne-t-elle un acide sulfonique dans le noyau benzénique et non dans le noyau azoté.

Les hydrocarbures saturés et leurs produits de substitution halogénés ne réagissent pas avec l'acide sulfurique.

Les alcools saturés réagissent; l'alcool méthylique par l'acide sulfurique fumant donne $CH^2(OH)SO^3H$ et $CH.OH.(SO^3H)^2$. L'anhydride SO^3 donne des corps semblables en s'unissant non pas au carbone lié à OH (excepté avec $CH^3.OH$), mais à l'atome voisin :

$$CH^3.CH^2.CH^2.OH + SO^3 = CH^3.CH(SO^3H)CH^2.OH.$$

Les amides et les nitriles, en même temps qu'ils se saponifient, se transforment aussi en acides sulfoniques. L'acétonitrile forme l'acide sulfacétique, qui, à son tour, sous l'influence de l'acide sulfurique, se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide disulfométhanique

$$CH^3(CAz) + 3SO^4H^2 = CH^2(SO^3H)^2 + CO^2 + SO^2(OH)(O.AzH^4).$$

Remplacement des **halogènes** *par* $SO^2.OH$. — C'est un moyen indirect d'obtenir les composés sulfoniques de la série grasse. Cette réaction a lieu par l'action des sulfites sur les combinaisons halogénées :

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO^2M \end{matrix} + SO^3Na^2 = \begin{matrix} CH^2.SO^3Na \\ | \\ CO^2M \end{matrix} + NaCl.$$

On peut se servir aussi du sel ammonique. Si on chauffe l'io-

dure d'éthyle C^2H^5I avec une solution aqueuse de sulfite d'ammoniaque jusqu'à complète dissolution, en même temps que l'iodure d'ammonium AzH^4I, il se forme $C^2H^5.SO^3.AzH^4$. On étend d'eau, on fait bouillir avec l'oxyde de plomb PbO jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, et après avoir filtré pour enlever l'iodure de plomb, on a en solution un sel de plomb de l'acide sulfonique, qu'il n'y a plus qu'à décomposer par l'acide sulfhydrique.

S'il y a dans la combinaison plusieurs atomes d'halogène, ils peuvent, selon la quantité de sel mis en réaction, être échangés partiellement ou totalement. Il peut aussi y avoir réduction de l'halogène.

Dans les composés aromatiques, l'halogène qui est dans les chaînes latérales est également remplacé.

$$\underbrace{C^6H^4{<}^{Br\ (1)}_{CH^2Br\ (4)}}_{\text{Bromure de benzyle bromé.}} + SO^3K^2 = C^6H^4{<}^{Br\ (1)}_{CH^2.SO^3K\ (4)} + KBr.$$

Dans les dérivés du phénol, de la quinone, etc., il est remplacé partiellement. Ainsi le trichlorophénol $C^6H^2Cl^3.OH$ avec le sulfite de potassium donne le dichlorophénolsulfonate de potassium $C^6H^2Cl^2(SO^3K)OH$ et le chlorophénoldisulfonate $C^6H^2Cl(SO^3K)^2OH$.

Les halogènes unis à l'azote sont facilement remplacés par l'acide sulfurique : la solution du chlorure $C^6H^4.OH.Az{=}Az.Cl$ (quantité théorique de nitrite alcalin ajoutée à la solution refroidie de chlorhydrate d'*o*.-d'amidophénol (1.2)), traitée par le sulfite de potassium, donne $C^6H^4(OH)Az{=}Az.SO^3K$.

Remplacement de AzH^2 *par* SO^3H. — Il offre un moyen indirect d'obtenir des dérivés sulfoniques ; on l'effectue en faisant passer Az^2O^3 dans une solution alcoolique concentrée d'acide sulfureux renfermant la base :

$$2C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2.SO^3H} + Az^2O^3 = 2C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^3H} + 2Az^2 + 3H^2O.$$

Les diazoïques se comportent ainsi par ébullition avec une solution alcoolique d'acide sulfureux.

Remplacement de **OH** *par* **SO^4H**. — Dans la série grasse, il se fait aussi facilement que le remplacement de H par SO^3H dans la série aromatique :

$$CH^3.OH + SO^4H^2 = H^2O + CH^3.O.SO^2.OH.$$

L'acide sulfurique anglais agit si énergiquement sur les alcools qu'il est nécessaire de les mélanger avec précaution ; on termine la réaction en chauffant quelque temps au bain-marie. En étendant d'eau, on enlève l'excès de l'acide sulfurique comme on l'a expliqué (p. 85). Les acides libres s'obtiennent le plus facilement au moyen des sels de plomb que l'on décompose par l'acide sulfhydrique.

Les éthers acides de l'acide sulfurique s'obtiennent aussi en ajoutant, goutte à goutte, à l'acide chlorosulfurique $SO^2.OH.Cl$, la quantité théorique d'alcool refroidi :

$$C^2H^5.OH + SO^2.OH.Cl = C^2H^5.O.SO^2.OH + HCl.$$

Les éthers acides des phénols sont en général très instables et ne peuvent se préparer par l'action de l'acide sulfurique sur les phénols (1). Pour préparer les sels alcalins correspondants on ajoute $K^2S^2O^7$ à la solution aqueuse concentrée de phénate alcalin, et on chauffe plusieurs heures à 60-70°. L'équation suivante peut représenter la réaction

$$C^6H^5.OK + K^2S^2O^7 = C^6H^5.O.SO^2.OK + SO^4K^2.$$

Si l'on chauffe plus haut, on arrive au *p.*-sulfophénol.

Remplacement de **H** *par* **SO^2Cl**. — On arrive à ce résultat par l'action du chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 sur les alcools et les amines secondaires. On ajoute goutte à goutte la quantité théorique d'alcool au chlorure SO^2Cl^2 en refroidissant énergi-

(1) Le β-sulfonaphtol $C^{10}H^7.O.SO^3.OH$ offre une exception, on l'obtient par l'action directe de l'acide sulfurique.

quement; une vive réaction a lieu, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se dépose $RO.SO^2Cl$, sous forme d'une huile lourde qu'on purifie en la lavant à l'eau glacée et séchant sur la potasse. L'action du chlorure de sulfuryle sur le chlorhydrate de diméthylamine donne : $(CH^3)^2Az.SO^2Cl$.

Remplacement de SO^3H *par* OH (voir p. 29).

V. — Méthodes pour l'obtention des dérivés métalliques.

Le remplacement de H par M a lieu dans les groupes OH (ainsi que SH), CH^2 et AzH. L'hydrogène de OH alcoolique est remplacé par l'action des métaux alcalins et aussi, surtout dans les alcools polyatomiques, par l'action des oxydes de calcium, de baryum, de plomb.

Dans les phénols, OH est remplacé par l'action des alcalis.

Dans les acides, l'hydrogène est facilement remplacé par un métal par double décomposition avec les sels. Pour préparer les sels de potassium, de sodium, calcium, baryum et strontium on sature l'acide libre au moyen des bases correspondantes ; les oxydes de calcium, baryum et strontium peuvent s'employer en excès, on les enlève ensuite en les saturant par l'acide carbonique. Si le sel n'est pas soluble dans l'alcool, on le précipite de sa solution aqueuse par addition d'alcool.

Les sels de potassium et de sodium solubles dans l'alcool peuvent se préparer en saturant la solution alcoolique de l'acide par les carbonates de potassium ou de sodium.

Les sels des métaux alcalino-terreux et lourds peuvent s'obtenir en saturant l'acide libre ou par double décomposition des sels alcalins (1) ou ammoniacaux avec du chlorure de baryum,

---

(1) Les sels d'argent des acides aromatiques se préparent, le plus facilement, par double décomposition des sels de calcium avec l'azotate d'argent pur et ne renfermant pas d'acide libre.

l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent, etc. Ce moyen s'emploie pour la préparation des sels insolubles ou difficilement solubles.

On prépare souvent les sels de calcium, de baryum et de plomb ; pour obtenir les acides libres, il suffit en effet de décomposer ces sels par les acides oxalique, sulfurique ou sulfhydrique, après les avoir purifiés par cristallisation. Les sels d'argent ne renfermant pas d'eau de cristallisation servent surtout à fixer le poids atomique des acides; chauffés au rouge, ils laissent de l'argent pur, sauf l'acide cuminique qui donne un carbure d'argent.

Pour obtenir les sels acides, il suffit de saturer incomplètement : la moitié dans les acides dibasiques, le tiers ou les deux tiers dans les acides tribasiques, etc.

L'hydrogène du groupe CH^2 dans les acides carboxy-cétoniques est remplacé par un métal, non seulement par l'action du sodium métallique ou de l'alcoolate de soude, mais encore par double décomposition avec les sels. Le sel de cuivre de l'éther acétylacétique $Cu(C^6H^9O^3)^2$ se sépare sous forme de précipité insoluble dans l'eau, quand on ajoute une solution d'acétate de cuivre à la solution alcoolique d'éther acétylacétique. L'hydrogène de CH^2 de l'éther malonique se comporte de la même façon, il en est de même de l'hydrogène des prétendues combinaisons nitrées de la série grasse.

L'hydrogène du groupe **AzH** des imides est aussi remplacé par les métaux. Si à la solution alcoolique de la succinimide on ajoute de la soude alcoolique et ensuite de l'éther, il se dépose $C^4H^4O^2.AzK + {}^1/_2H^2O$; le dérivé argentique $C^4H^4O^2.AzAg$ se forme quand on ajoute de l'azotate d'argent à une solution alcoolique de succinimide qui renferme un peu d'ammoniaque.

Quand on remplace un **halogène** par un **métal**, il se forme des combinaisons métallo-organiques. Dans certains cas, ces

combinaisons sont le résultat d'une réaction entre les produits formés au début.

Comme les métaux qui forment de telles combinaisons sont généralement polyatomiques, il y a condensation pendant la formation des composés organo-métalliques et complication indirecte de la molécule.

CHAPITRE IV

ENLÈVEMENTS

Généralités sur les enlèvements.

L'enlèvement des halogènes et de l'eau a lieu quand l'atome de carbone auquel est attaché l'halogène ou OH est relié à un ou plusieurs autres atomes de carbone. L'hydrogène qui s'en va est celui fixé au carbone voisin qui a le moins d'hydrogène (1). Ainsi

$CH^3.CCl=CH^2$	donne	$CH^3.C\equiv CH$
α-Propylène chloré.		Allylène.
CH^3	—	CH^3
|		|
$CH.OH$	—	CH
|		||
$CH(CH^3)^2$	—	$C(CH^3)^2$
Méthylisopropylcarbinol secondaire.		Triméthyléthylène.

S'il n'y a pas d'hydrogène fixé au carbone voisin, au lieu d'un enlèvement on a une substitution. Ainsi avec la potasse alcoolique

CH^2	donne	CH^2
||		||
$CH^3.C.CH^2Cl$	—	$CH^3.C.CH^2.O.C^2H^5$
Chlorure d'isodiméthyléthylène.		Oxéthyline de l'isodiméthyléthylène
$CHCl^3$	—	$CH(O.C^2H^5)^3$
Chloroforme.		Formiate triéthylique (éther de Kay).

(1) V. Markovnikoff, *Action réciproque des atomes les uns sur les autres*

Les α-isomères des dérivés de substitution halogénés des acides perdent difficilement leur halogène. Par les alcalis, ils échangent l'halogène pour OH.

L'acide α-chloropropionique se transforme entièrement en acide lactique, mais l'α-bromo se change moitié en acide lactique, moitié en acide acrylique. Les acides β-chloro- et bromopropioniques donnent seulement l'acide acrylique.

Quelques acides β-bromés, chauffés longtemps avec l'eau, donnent des acides non saturés et des produits de décomposition que l'on obtient exclusivement, en chauffant avec une solution de carbonate de sodium.

Les dérivés γ par enlèvement des halogènes donnent des anhydrides (lactones) (1); l'eau froide suffit quelquefois pour effectuer cette réaction.

Quand les corps renferment deux atomes d'halogènes, ils s'en vont simultanément. Il arrive aussi qu'en même temps que les halogènes on enlève l'hydrogène fixé au carbone le plus hydrogéné.

$$R.CH^2.CCl^2.CH^3 \quad \text{donne} \quad R.CH^2.C{\equiv}CH$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}{>}CH.CCl^2.CH^3 \quad — \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}{>}CH.C{\equiv}CH$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}{>}CH.\underset{Br}{CH}.\underset{Br}{CH}.CH^3 \quad — \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}{>}CH.C{\equiv}C.CH^3$$

Enlèvement d'hydrogène. Pour l'enlèvement indirect, voir enlèvement de Br^2.

Enlèvement d'oxygène (voir p. 36 et 41-42).

dans les combinaisons chimiques. Kasan, 1869. (En russe.) — A. Zaytzeff, *Conditions de la fixation et de l'enlèvement des éléments de l'acide iodhydrique aux combinaisons organiques* (*J. soc. phy.-chim. russe*, **17**, 289).

(1) Dans la série aromatique, les β-isomères se comportent de même.

Enlèvement des halogènes.

L'enlèvement du chlore peut être obtenu par l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium et eau, fer et acide acétique, zinc et acide sulfurique, poudre de zinc ou de cuivre et eau), mais généralement on est obligé de chauffer les combinaisons avec du sodium. Quelquefois l'enlèvement du chlore a lieu en chauffant simplement les corps. Ainsi, en faisant passer le chlorure d'éthyle perchloré $CCl^3.CCl^3$ en vapeurs dans un tube chauffé, on obtient l'éthylène perchloré $CCl^2=CCl^2$. On constate également un enlèvement du chlore quand on essaye de le remplacer par de l'iode, particulièrement si les atomes de chlore ne sont pas fixés à un même atome de carbone.

L'enlèvement du brome se fait plus facilement que celui du chlore : par l'action de l'eau, du sodium, du mercure ou de l'élément zinc-cuivre. On prépare le triméthylène en chauffant au bain-marie le bromure de triméthylène $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$ avec de la poudre de zinc et de l'alcool aqueux (Goustavsonn). De même on peut obtenir l'éthylène avec le bromure $C^2H^4Br^2$ et le dibromure d'acétylène $C^2H^2Br^2$, avec le tétrabromure $C^2H^2Br^4$ (1).

Les dérivés bromés traités par l'iodure de potassium perdent également du brome.

$$\underbrace{CH^2Br.CHBr.CO^2H}_{\text{Acide dibromopropionique.}} + 2KI = \underbrace{CH^2=CH.CO^2H}_{\text{Acide acrylique.}} + 2KBr + I^2.$$

De même la préparation de l'acide fumarique en partant de l'acide dibromosuccinique.

$$\underbrace{C^4H^4Br^2O^4}_{\text{Acide dibromosuccinique.}} + 2KI = 2BrK + I^2 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide fumarique.}}.$$

(1) Voir A. Sabanéeff, *Sur les combinaisons de l'acétylène*. Moscou, 1881. (En russe.)

Pour empêcher l'iode mis en liberté de réagir, on ajoute au mélange du cuivre métallique (Berthelot).

L'enlèvement de l'iode, comme on l'a vu plus haut, a lieu quelquefois au moment de la décomposition des combinaisons iodées (voir de même, p. 59).

Enlèvement des hydracides.

L'enlèvement de l'acide chlorhydrique s'effectue parfois en chauffant. Ainsi, les produits de l'action du pentachlorure de phosphore PCl^5 sur les aldéhydes, les cétones, les acides cétoniques, les amines, les anilides, perdent souvent une molécule d'acide chlorhydrique. La deuxième molécule s'enlève comme dans les autres cas, sous l'influence d'actions plus ou moins énergiques, comme par exemple dans la préparation de l'oxyde d'éthylène par l'action de la potasse sur la chlorhydrine éthylénique $C^2H^4.Cl.OH + KOH = KCl + H^2O + \begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>O$.

Le meilleur moyen consiste à employer une solution alcaline, aqueuse ou alcoolique, à chaud ou à froid (1). On emploie aussi l'eau de baryte, l'oxyde ou le carbonate d'argent, l'oxyde de plomb; on a aussi recours à la distillation avec la chaux sodée.

Avec les composés aromatiques l'enlèvement d'un hydracide a lieu uniquement dans les cas où l'halogène est dans les chaînes latérales.

L'enlèvement de l'acide bromhydrique est plus facile que celui de l'acide chlorhydrique. Il peut avoir lieu instantanément, de sorte que par l'action de l'acide bromhydrique sur les acides non saturés on les transforme en lactones isomères.

---

(1) Avec une solution alcaline alcoolique, on obtient ordinairement comme produit secondaire des éthers de RCl ; par exemple $R.OC^2H^5$.

Quelques moyens d'obtention des combinaisons non saturées sont basés sur l'enlèvement de l'acide bromhydrique.

L'enlèvement de l'acide iodhydrique (HI) se fait très facilement, aussi emploie-t-on fréquemment les composés iodés pour obtenir les hydrocarbures non saturés. On emploie une solution alcoolique concentrée de potasse (1). On peut aussi enlever cet acide par les oxydes d'argent ou de plomb et même l'acétate de plomb.

Les sels des acides iodés se décomposent déjà en chauffant leurs solutions aqueuses. Le sel de plomb de l'acide iodopropionique $CH^2I.CH^2.CO^2H$ donne de l'acide acrylique; d'une façon générale, cette réaction peut s'écrire :

$$C^3H^4MIO^2 = MI + C^3H^4O^2.$$

Enlèvement d'eau.

Dans les di- et trihydrates, dans les acides γ-hydroxylés et quelques autres, l'enlèvement de l'eau a lieu au moment de leur formation. Mais généralement il a lieu par l'action de la chaleur ou des déshydratants, ou encore par la production de composés intermédiaires. Ainsi, les hydrocarbures éthyléniques s'obtiennent par la distillation des éthers des alcools correspondants.

On enlève de l'eau aux alcools en les chauffant avec le chlorure de zinc fondu, ou en les ajoutant goutte à goutte à de l'anhydride phosphorique. Ce dernier moyen est très commode pour la préparation des hydrocarbures non saturés gazeux (particulièrement le propylène, d'après Beilstein).

---

(1) Quelquefois, par enlèvement de HI, on obtient deux hydrocarbures isomères. Ne peut-on pas attribuer cela à l'action de la potasse alcoolique? Comparez la manière dont se comportent les hydrocarbures acétyléniques. L'acide iodostéarique (action de HI sur l'acide oléique), traité par la potasse alcoolique, perd HI en même temps qu'il donne l'acide oléique ordinaire et un acide solide isomère avec celui-ci.

On enlève aussi de l'eau aux alcools en faisant passer leur vapeur à travers de la poudre de zinc chauffée. L'acide sulfurique concentré, et même dans quelques cas, étendu, produit également ce résultat.

En même temps que l'on obtient l'hydrocarbure cherché, on a aussi ses isomères. L'enlèvement d'eau est parfois accompagné de réduction.

Les acides β-oxy et oxypolycarboxyliques se comportent comme les alcools, par enlèvement d'eau (distillation des acides libres, action de l'acide sulfurique étendu et chaud, du chlorure de phosphore, de l'anhydride phosphorique); ils se transforment en acides non saturés.

Aléxéyeff admet la série des transformations suivantes (1):

$CH^2.OH$	CH^2	CH^3	CH^3
$CH.OH$	$C.OH$	$C<^{OH}_{OH}$	CO
CO^2H	CO^2H	CO^2H	CO^2H
Acide glycérique.	Oxy-acide non saturé.	Hydrate d'acide pyruvique.	Acide pyruvique.

Il est à remarquer que la formation d'acide pyruvique par l'acide glycérique est analogue à la production de l'aldéhyde par déshydratation du glycol.

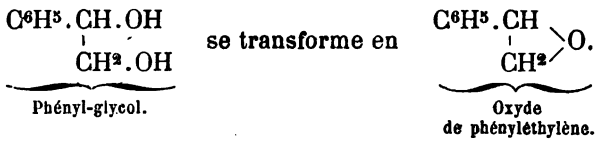
Les éthers des α-oxyacides, dans lesquels OH joue le rôle d'alcool tertiaire, sont également à rapprocher des alcools. Ainsi, l'acide métacrylique s'obtient par l'action du trichlorure de phosphore sur l'éther de l'acide α-oxy-isobutyrique.

$$(CH^3)^2C<^{OH}_{CO^2H} \qquad CH^3.\overset{CH^2}{\overset{\|}{C}}.CO^2H$$

Généralement les acides α-oxycarboxyliques par perte d'eau (action de la chaleur), donnent des anhydrides.

(1) La formation de l'acide pyruvique par l'acide glycérique est le résultat de plusieurs réactions successives. Il est très probable qu'il y a enlèvement du β-OH et formation d'un oxyacide non saturé; par fixation et perte d'eau, il se transforme en acide pyruvique.

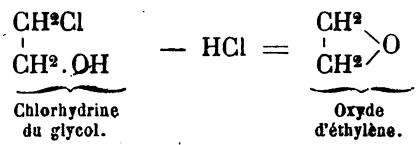
Les alcools diatomiques se transforment aussi en anhydrides (oxydes) par enlèvement d'eau. Cette réaction se fait facilement dans quelques cas. Ainsi, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu,



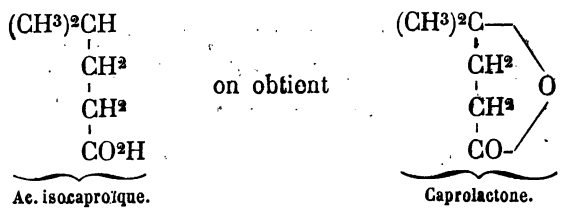
L'enlèvement d'eau aux glycols ordinaires de la série grasse (par les déshydratants) s'effectue avec isomération.

Ce ne sont pas les vrais anhydrides qui se forment, mais des isomères ne pouvant pas régénérer le glycol par fixation d'eau; ainsi le glycol ordinaire donne de l'aldéhyde éthylique.

Pour obtenir les véritables anhydrides, il faut enlever les éléments de l'acide chlorhydrique aux éthers monochlorhydriques.



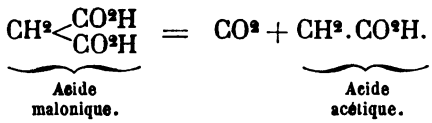
Les acides γ-hydroxylés, comme on l'a remarqué plus haut, perdent de l'eau en se formant; c'est pourquoi on obtient toujours à leur place les anhydrides-lactones. Ainsi, par oxydation de l'acide isocaproïque



De même, par réduction de l'acide lévulique (acide γ-cétonique), à la place de l'acide hydroxylé correspondant, on obtient le valérolactone.

L'enlèvement de l'eau des acides hydroxy-aromatiques (OH fixé au noyau aromatique) a lieu plus difficilement : il faut la distillation sèche ou l'acide bromhydrique concentré. C'est ainsi que l'on obtient l'acide coumarique avec la coumarine.

Les diacides se comportent comme les acides α-hydroxylés : en les chauffant, ou par l'action des déshydratants, ils donnent des anhydrides. Les acides de la série grasse qui ont deux groupes CO^2H unis l'un à l'autre (acide oxalique) ou avec un ou deux atomes de carbone (acide malonique et homologues) ne donnent pas d'anhydrides, mais se décomposent en donnant de l'acide carbonique et un acide monobasique



Dans la série aromatique, les anhydrides se forment quand les deux groupes CO^2H sont en ortho (1.2) par rapport l'un à l'autre ou par rapport à la liaison qui relie deux résidus benzéniques.

En même temps que les anhydrides, il se forme, dans certains cas, des acides cétoniques. L'acide diphénique, chauffé modérément avec l'acide sulfurique concentré, donne l'acide diphénylène cétonique.

Quelques acides dicarboxyliques se transforment en anhydrides par une fusion prolongée; d'autres, par des distillations répétées, et quelques-uns par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle. Pour enlever l'eau, on peut aussi se servir d'acide sulfurique et des composés chlorés et oxychlorés du phosphore (PCl^3.$POCl^3$,PCl^5).

Quand on emploie le chlorure d'acétyle, il ne faut pas oublier que les hydroxydiacides carboxyliques donnent des anhydrides acétylés, et les diacides non saturés se transforment en dérivés chlorés de l'acide cherché.

Les sels ammoniacaux des acides, quand on les chauffe, perdent de l'eau et forment les amides des acides correspondants.

$$R.CO.OAzH^4 - H^2O = R.CO.AzH^2.$$

La distillation sèche suffit, mais, dans la plupart des cas, le sel se dissocie et se décompose en ammoniaque et en acide. Particulièrement avec l'acétate d'ammoniaque $CH^3.CO.OAzH^4$ on n'a qu'un rendement de 25 0/0; en distillant l'acétate de sodium $CH^3.CO.ONa$ avec le chlorure d'ammonium AzH^4Cl, on arrive au même rendement. Les résultats sont bien meilleurs si l'on chauffe dans un vase fermé (autoclave en fer) pendant cinq ou six heures à 220°: on arrive à 80-85 0/0 du rendement théorique. Quelques acides aromatiques donnent un rendement beaucoup moins élevé (1).

Dans quelques cas (par exemple en chauffant le sel ammoniacal de l'acide isobutylique), on obtient une amide secondaire en même temps que l'amide primaire.

Les acides bibasiques chauffés se comportent de la même façon : avec les sels acides il se forme des amides acides, avec les sels neutres on a des amides.

Les *amido-acides*, en perdant de l'eau se transforment en imides. Cette réaction a quelquefois lieu quand on cherche à

(1) En ce qui concerne le temps et la température de la réaction pour les différents acides, voir MENCHOUTKINE, *J. soc. phys.-chim. russe*, **16**, 101; **17**, 259.

former des acides-amidés. Ainsi, l'éther bromosuccinique, chauffé avec une solution d'ammoniaque alcoolique, donne l'imide de l'acide aspartique au lieu de l'asparagine.

$$\underbrace{C^2H^3Br(CO^2H)^2}_{\text{Bromosuccinique.}} \quad \underbrace{C^2H^3(AzH^2)<\begin{matrix}CO.AzH^2\\COOH\end{matrix}}_{\text{Asparagine.}} \quad \underbrace{C^2H^3(AzH^2)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH.}_{\text{Acide imido-aspartique.}}$$

Par l'oxydation de l'*o*.-sulfo-amidotoluène on obtient en même temps que l'acide amidosulfobenzoïque et le dérivé imidé, la saccharine, substance qui a un goût sucré extraordinaire.

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\SO^2.AzH^2\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}}_{\text{O.-sulfo-amidotoluène.}} \quad \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}CO.OH\\SO^2.AzH^2\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}}_{\text{Ac. amidosulfobenzoïque.}} \quad \underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}(1)\\CO\\SO^2\\(2)\end{matrix}>AzH.}_{\text{Saccharine.}}$$

Les *amides* en perdant de l'eau se changent en nitriles :

$$\underbrace{C^6H^5.CO.AzH^2}_{\text{Benzamide.}} \quad \text{donne} \quad \underbrace{C^6H^5C\equiv Az.}_{\text{Nitrile benzoïque.}}$$

Il est rare d'enlever de l'eau aux amides en les chauffant simplement, il faut l'intervention d'un agent déshydratant (P^2O^5, PCl^5, P^2S^5 et $ZnCl^2$).

Pour obtenir les nitriles, on peut partir directement du sel ammoniacal de l'acide correspondant en le traitant par l'anhydride phosphorique. Les nitriles aromatiques s'obtiennent même par l'action du sulfocyanure de plomb sur les acides.

$$\underbrace{2.(C^6H^5.CO.OH)}_{\text{Acide benzoïque.}} + Pb(CAzS)^2 = \underbrace{2(C^6H^5.CAz)}_{\text{Nitrile benzoïque.}} + PbS + H^2S + 2CO^2$$

Les *o.-amido-anilides* (1.2), en perdant de l'eau, donnent des dérivés de substitution des amidines :

$$C^6H^4<\begin{matrix}AzH^2\\AzH.CO.CH^3\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix} - H^2O = C^6H^4<\begin{matrix}Az\\AzH\end{matrix}>C.CH^3.$$

L'enlèvement de l'eau a lieu au moment de la formation de l'*o*.-amido-anilide (par l'action du chlorure d'acide ou de l'acide sur la combinaison *o*.-diamidée). Des anhydrides sem-

blables s'obtiennent avec les dérivés de l'*o*.-amidophénol. Ainsi $C^6H^4\begin{cases}Az\\O\end{cases}C.C^6H^5$, vient de la réduction de $C^6H^4<^{AzO^2}_{O.CO.C^6H^5}{}^{(1)}_{(2)}$ ou se produit dans l'action de chlorure de benzoyle $C^6H^5.CO.Cl$ sur l'*o*.-amidophénol.

Les *aldoximes* $R.CH=Az.OH$, en perdant de l'eau (par l'anhydride acétique) se transforment en nitriles $RC\equiv Az$.

Quelques composés renfermant de l'azote se décomposent facilement en perdant de l'eau. L'oxydation de la choline $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.Az(CH^3)^3OH\end{matrix}$ au lieu de donner $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH^2.Az(CH^3)^3OH\end{matrix}$ fournit l'anhydride de la bétaïne $\begin{matrix}CO—O\\|\quad|\\CH^2.Az(CH^3)^3\end{matrix}$.

Les diazo des phénols et des acides sulfoniques perdent de l'eau au moment de leur formation. Par exemple avec l'acide amido-sulfonique

$$C^6H^4<^{SO^2.OH}_{AzH^2}$$

au lieu d'obtenir

$$C^6H^4<^{SO^2.OH}_{Az=Az.OH} \qquad \text{on a} \qquad C^6H^4<^{SO^2}_{Az=Az}>O.$$

L'acide nitro-amidobenzoïque $C^6H^3.AzH^2AzO^2.CO^2H$ donne également par l'acide nitreux :

$$C^6H^3AzO^2<^{Az=Az}_{CO}>O.$$

Les azotites des amines secondaires et des éthers des acides amidés de la série grasse sont des combinaisons peu stables qui se décomposent avec perte d'eau et formation de nitrosoamines et d'éthers d'acides diazoïques. Ainsi :

$$\underbrace{C^8H^{17}Az.AzHO^2}_{\text{Nitrosoconine.}} - H^2O = \underbrace{C^8H^{16}(AzO)Az}_{\text{Nitrosoconine.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2.AzH^2.AzHO^2\\|\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Azotite de l'éther du glycocolle.}} - 2H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CH\overset{Az}{<}\\|\quad\|\\CO^2.C^2H^5.\end{matrix}\!\!Az}_{\text{Éther de l'acide diazo-acétique.}}$$

On peut obtenir l'azotite de glycocolle par double décomposition entre le chlorhydrate de l'éther du glycocolle (action de HCl dans l'alcool absolu sur l'acide amidé) avec le nitrite d'argent. L'éther de l'acide diazoïque s'obtient en ajoutant du nitrite de potassium à une solution du chlorhydrate de l'éther du glycocolle; par l'action de l'acide chlorhydrique, il y a départ d'eau et formation de la combinaison diazoïque.

Avec l'azotite de l'éther aspartique on obtient l'éther de l'acide diazosuccinique.

$$\begin{matrix} C(Az{=}Az)CO.OH \\ | \\ CH^2.CO.OH \end{matrix}$$

Les acides diazo de la série grasse ne sont stables que sous forme d'éthers ou amides; mis en liberté, ils se décomposent avec perte d'azote.

En enlevant de l'eau aux dérivés ammoniacaux des aldéhydes, on peut obtenir artificiellement les homologues et analogues de la pyridine. L'acroléine-ammoniaque distillée donne la picoline (β-méthylpyridine); avec le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde crotonique, on obtient la collidine (méthyléthylpyridine).

La tricétone-alcalamine que l'on obtient par la réduction (changement de CO en CH.OH) de la tricétone-amine

$$\begin{matrix} (CH^3)^2C - CH^2 \\ \quad AzH \qquad CH.OH. \\ (CH^3)^2C - CH^2 \end{matrix}$$

donne par l'acide sulfurique l'alcali vénéneux, la tricétonine :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2C - CH \\ \quad AzH \qquad CH. \\ (CH^3)^2C - CH^2 \end{matrix}$$

En chauffant l'acide butyrique normal avec le pentasulfure de phosphore, 2 à 4 fois le poids théorique, on a le thiophène C^4H^4S. Sa formation peut être regardée comme un enlèvement

de H^2O et de H^2 de l'acide thiobutyrique $CH^3.CH^2.CH^2.CO.SH$ qui se forme d'abord.

Enlèvement d'ammoniaque (AzH^3).

Quand on chauffe des diamides et des diamines il y a enlèvement de AzH^3 et formation d'imides et d'imines. La succinamide donne la succinimide

$$\begin{matrix}CH^2.CO.AzH^2\\ |\\ CH^2.CO.AzH^2\end{matrix} - AzH^3 = \begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>\!AzH.$$

Le chlorhydrate d'éthylène-diamine se décompose, quand on le chauffe, en sel ammoniac et chlorhydrate d'imine.

$$\begin{matrix}CH^2.AzH^2.HCl\\ |\\ CH^2.AzH^2.HCl\end{matrix} = AzH^4Cl + \begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\!\!>\!AzH.HCl.$$

De même en distillant le chlorhydrate de pentaméthylène-diamine (réduction du cyanure de triméthylène) on obtient, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorhydrate de pipéridine.

$$CH^2\!<\!\begin{matrix}CH^2.CH^2.AzH^2.HCl\\ CH^2.CH^2.AzH^2.HCl\end{matrix} = AzH^4Cl + CH^2\!<\!\begin{matrix}CH^2.CH^2\\ CH^2.CH^2\end{matrix}\!>\!AzH.HCl.$$

Enlèvement de l'hydrogène sulfuré (H^2S).

Les thio-urées substituées perdent de l'hydrogène sulfuré quand on les traite par l'oxyde de plomb ou de mercure fraîchement précipités. Ainsi :

$$\underbrace{SC\!<\!\begin{matrix}AzH.CH^3\\ AzH^2\end{matrix}}_{\text{Méthylthio-urée.}} - H^2S = C\!<\!\begin{matrix}AzH.CH^3\\ \equiv Az\end{matrix}.$$

$$\underbrace{SC\!<\!\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\ AzH.C^6H^5\end{matrix}}_{\text{Diphényle thio-urée.}} - H^2S = C\!<\!\begin{matrix}Az.C^6H^5\\ \equiv Az.C^6H^5\end{matrix}.$$

Ces mêmes thio-urées de la série grasse peuvent être obtenues par enlèvement de H^2S, en chauffant avec l'alcool en tubes scellés, à 110-120°, les sels des acides thiocarbamiques obtenus par fixation de CS^2 avec $RAzH^2$. Ainsi :

$$SC\begin{matrix}<^{AzH.C^2H^5}\\ _{S.AzH^3.C^2H^5}\end{matrix} - H^2S = SC\begin{matrix}<^{AzH.C^2H^5}\\ _{AzH.C^2H^5}\end{matrix}.$$

Le produit obtenu par fixation de la diéthyl-amine sur le sulfure de carbone $SC\begin{matrix}<^{Az(C^2H^5)^2}\\ _{S.AzH^2(C^2H^5)^2}\end{matrix}$ se présente comme une combinaison assez stable, en ce sens qu'il ne perd pas H^2S, même traité par les oxydes métalliques ; mais il se décompose en diéthyl-amine et sel de diéthylthio-carbamique.

Les acides dithiocarbamiques substitués se transforment en éthers isosulfocyaniques par perte de H^2S.

$$SC\begin{matrix}<^{AzHR}\\ _{SH}\end{matrix} - H^2S = C\begin{matrix}<^{AzR}\\ _{S}\end{matrix}.$$

Comme les acides eux-mêmes ne sont pas stables, on décompose leurs sels de plomb ou d'argent.

Pour préparer les isosulfocyanates de la série grasse, il est inutile d'isoler les sels des acides dithiocarbamiques ; on peut distiller directement ensemble le produit de la fixation de l'amine sur le sulfure de carbone avec une quantité théorique de chlorure mercurique $HgCl^2$.

On peut aussi traiter par une solution alcoolique d'iode le produit de la fixation de $2R.AzH^2$ sur le sulfure de carbone.

Enlèvement d'anhydride sulfurique (SO^3).

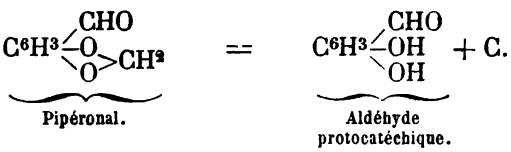
L'enlèvement de SO^3 a lieu en chauffant les acides sulfoniques avec l'eau, les acides chlorhydrique ou bromhydrique à 150-250° ; et aussi par la distillation sèche des acides sulfoniques. Cette réaction est très souvent employée pour la purification et la séparation des hydrocarbures C^nH^{2n-6} ; le

meilleur moyen pour cette décomposition est la vapeur d'eau surchauffée.

Le sel sec de l'acide sulfonique est mélangé avec 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau et chauffé à 180-220°; on fait passer alors un courant de vapeur surchauffée.

Enlèvement de carbone (C).

C'est là une réaction très rare. Le seul exemple, peut-être, est la formation d'aldéhyde protocatéchique $C^7H^6O^3$ avec le pipéronal, $C^8H^6O^3$, en chauffant ce produit en tube scellé avec l'acide chlorhydrique



Un autre exemple de cet enlèvement serait le nitrophtalène (?) $C^8H^2AzO^2$ (1), que Dussar a cru obtenir par l'action de la potasse et de l'hydrate de calcium sur la nitronaphtaline $C^{10}H^{11}AzO^2$. Mais, en réalité, il a enlevé tout simplement des impuretés à la nitronaphtaline, et le nitrophtalène ne se forme pas.

Enlèvement de l'oxyde de carbone (CO).

Les aldéhydes et les cétones, chauffées énergiquement, perdent CO. Ainsi l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5.CHO$ donne le benzène C^6H^6; la benzophénone $C^6H^5.CO.C^6H^5$ et l'acétophénone $C^6H^5.CO.CH^3$ se transforment, la première en diphényle $C^6H^5.C^6H^5$, la seconde en toluène $C^6H^5.CH^3$. Cette réaction n'est pas très nette; il se forme beaucoup d'autres produits.

---

(1) *Handwörterbuch's Fehling*, Bd. V., 508, et *J. soc. phys.-chim. russe*, **2**, 263.

Enlèvement d'acide carbonique (CO^2).

Les acides monobasiques de la formule R.CO.OH, par perte de CO^2, donnent les hydrocarbures RH ; il suffit de les chauffer avec les hydrates ou les oxydes de calcium ou de baryum.

Les acides bibasiques de la série grasse perdent CO^2 encore plus facilement, et se transforment en un acide monobasique, quand les deux groupes CO^2H sont unis à un même atome de carbone. Tels sont l'acide malonique et ses dérivés de substitution. Ainsi l'acide méthyl-malonique (isosuccinique) se dédouble en acide carbonique et acide propionique

$$\underbrace{CH^3.C<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}}_{\text{Acide méthyl-malonique.}} = CO^2 + \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO^2H\end{matrix}}_{\text{Acide propionique.}}$$

Il suffit de fondre l'acide et de le chauffer à 180-220°.

Quelques acides tribasiques se décomposent aussi facilement, par exemple l'acide aconitique ; l'acide désoxalique, chauffé en solution dans l'eau, se décompose déjà en CO^2 et acide paratartrique.

Les acides qui donnent des anhydrides (oxalique, succinique) perdent CO^2 sous l'influence des sels d'urane, particulièrement de l'azotate, quand on les expose à la lumière solaire. Pour enlever CO^2 aux acides bibasiques aromatiques, on les chauffe avec de la chaux éteinte.

On peut enlever plus d'une molécule de CO^2 aux acides polyatomiques. Ainsi l'acide mellique, par la distillation sèche, donne l'acide pyromellique :

$$C^6(CO^2H)^6 - 2CO^2 = C^6H^2(CO^2H)^4,$$

et en chauffant avec la chaux sodée, on arrive au benzène :

$$C^6(CO^2H)^6 - 6CO^2 = C^6H^6.$$

L'acide mellique, au-dessus de 200°, perd $2CO^2$; fondu avec de la soude, il donne du benzène et de l'acide carbonique.

Pour enlever CO^2 aux produits chlorés des acides aromatiques, on les chauffe en tubes scellés avec l'acide sulfurique étendu, la distillation avec la chaux pouvant enlever l'halogène.

Les acides nitrocarboxyliques perdent moins facilement CO^2. Cependant les dinitrophénylacétates alcalins se décomposent lentement à la température ordinaire, et instantanément par l'ébullition avec l'eau :

$$\underbrace{C^6H^3\begin{cases}AzO^2 & (1)\\ AzO^2 & (3)\\ CH^2CO^2K & (4)\end{cases}}_{\text{Dinitrophénylacétate de potassium.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^3\begin{cases}AzO^2 & (1)\\ AzO^2 & (3)\\ CH^3 & (4)\end{cases}}_{\text{Dinitrotoluène.}} + CO^3HK.$$

Les acides amidés se transforment facilement en amines en les chauffant seuls ou avec de la chaux sodée, de la potasse caustique ou avec de l'eau de baryte en tubes scellés. Le glycocolle donne de la méthylamine, et les acides amidobenzoïques de l'aniline.

Les acides hydroxylés gras perdent CO^2 difficilement, car si on les chauffe, dans la plupart des cas, ils se décomposent avec perte d'eau ou d'acide formique (1). L'acide tartronique, par

---

(1) Quelquefois l'enlèvement de CO^2 est accompagné du départ de H^2O. Cela a lieu, par exemple pour la formation de l'acide pyruvique, en partant de l'acide tartrique, quoique, en fait, cette réaction soit beaucoup plus compliquée, la formation de l'acide pyruvique ayant lieu par l'intermédiaire de composés non saturés.

$CH(OH)CO^2H$	CH^2	CH^2	CH^2
$\vert$	$\Vert$	$\vert$	$\vert$
$CH(OH)CO^2H$	$C(OH)CO^2H$	$C(OH)^2CO^2H$	$CO:CO^2H$
Ac. tartrique.	Enlèvement de $CO^2 + H^2O$	Fixation de H^2O	Ac. pyruvique.

On pourrait admettre que l'acide tartrique donne d'abord par perte de CO^2, de l'acide glycérique, qui ensuite donnerait de l'acide pyruvique.

perte d'eau, donne l'acide glycolique (en fait, son anhydride).

$$\begin{matrix} CH\langle^{OH}_{CO^2H} \\ | \\ CO^2H \end{matrix} \quad - \quad CO^2 \quad = \quad \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO^2.OH \end{matrix}.$$

Les acides hydroxylés aromatiques perdent facilement CO^2 par la distillation, seuls ou mélangés à la pierre ponce, à la chaux ou à la baryte. L'acide gallique, chauffé avec de l'eau en vase clos, à 200-210°, donne le pyrogallol par perte de CO^2 ; avec l'acide phloroglucique $C^6H^2(OH)^3CO^2H$, la décomposition est plus facile ; se transforme complètement en phloroglucine par simple ébullition avec l'eau.

Les acides pyridiques et quinoléiques, distillés avec de la chaux, se décomposent avec perte de CO^2. Ainsi l'acide nicotinique (β-pyridinecarboxylique) donne de la pyridine. Les acides dicarboxypyridiques, chauffés seuls, donnent les acides carboxypyridiques ; l'acide quinoléique (αβ) donne l'acide nicotinique :

$$C^5H^3(CO^2H)^2Az - CO^2 = C^5H^4(CO^2H)Az.$$

Si l'on distille avec la chaux, il y a enlèvement de $2CO^2$.

Les acides cétoniques, comme l'acide acétyle-acétique et les autres dans lesquels les groupes CO et CO^2H sont fixés à un seul et même atome de carbone, perdent particulièrement CO^2 avec facilité (quelques-uns au-dessous de 100°) et se transforment en cétones :

$$C^6H^5.CO.CH^2.CO^2H - CO^2 = C^6H^5.CO.CH^3.$$

L'enlèvement peut avoir lieu au moment même de la formation de la combinaison. Ainsi, en traitant par l'oxyde d'argent une solution aqueuse du sel de l'acide isodibromosuccinique,

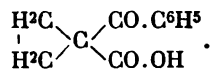
$$\begin{matrix} CBr^2.CO^2H \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{matrix} \quad \text{au lieu d'obtenir} \quad \begin{matrix} CO.CO^2H \\ | \\ CH^2\boxed{CO^2}H, \end{matrix}$$

on a le produit de décomposition, l'acide pyruvique $CH^3.CO.CO^2H$ et de l'acide carbonique

Pour obtenir les cétones avec les acides cétoniques, on les décompose par une solution étendue de potasse caustique.

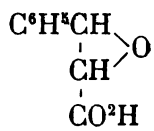
Dans certains cas, il est préférable de chauffer l'éther avec les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, ou avec l'eau seule. C'est ainsi qu'il convient d'opérer avec les éthers des acides dicétoniques (les dicétones se décomposent facilement par les alcalis) et les produits de substitution halogénés des acides cétoniques.

Il y a des acides cétoniques contenant les groupes CO et CO^2H, fixés à un seul atome de carbone, qui sont cependant plus stables; ils ne se décomposent pas par la saponification de leurs éthers, ils perdent CO^2 seulement en les chauffant énergiquement, par exemple le corps :



L'acide pyruvique, chauffé avec l'acide sulfurique étendu, perd CO^2 et donne l'aldéhyde :

$$CH^3.CO.CO^2H - CO^2 = CH^3.COH.$$

L'acide phényl-glycidique $C^9H^8O^3$ =  à la température ordinaire, se décompose seul avec dégagement de CO^2.

Enlèvement d'acide formique (**HCO.OH**).

L'acide hydrophtalique $C^8H^8O^4$, avec l'acide sulfurique, donne l'acide phtalique, en même temps que de l'acide benzoïque, de l'oxyde de carbone et de l'eau, suivant l'équation :

$$C^8H^8O^4 = C^7H^6O^2 + CO + H^2O.$$

Enlèvement d'acide acétique (CH³.CO.OH).

(Voir chap. VII et VIII.)

Enlèvement d'un hydrocarbure.

Cette réaction se passe dans la décomposition des éthers des alcools. L'action de l'anhydride phosphorique sur les phénols agit aussi de cette façon. Le thymol, par exemple, se décompose en propylène et en *m*.-crésol

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ C^3H^5 & (4)\end{cases} = C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\end{cases} + C^3H^6.$$

Enlèvement d'alcool (R.OH).

Si, dans un corps perdant facilement de l'eau, l'hydrogène de OH est remplacé par un groupe R, par exemple C^2H^5, on peut être certain que le composé se décompose avec perte d'alcool (voir p. 86). Les hydrates d'ammonium substitués se comportent ainsi ; en les chauffant, on les décompose en une combinaison où l'azote est triatomique et en alcool, ou produits de sa décomposition, hydrocarbure et eau.

Enlèvements d'éthers simples.

Les combinaisons halogénées des ammoniums composés, comme R^4AzI, se décomposent par la distillation en AzR^3 et IR. Si les radicaux alcooliques R ne sont pas identiques et s'il y a parmi eux CH^3, c'est lui qui se dégage sous forme d'iodure de méthyle.

Enlèvement d'amines (AzH^2R).

Les urées composées symétriques se décomposent sous l'action des acides en éthers isocyaniques et en amines :

$$CO\begin{cases}Az\,H.\,C^2H^5\\AzH.C^2H^5\end{cases} = CO.Az.C^2H^5 + AzH^2.C^2H^5.$$

Les thio-urées se comportent ainsi, et cette réaction est utilisée pour la préparation des isosulfocyanates de la série aromatique ; la réaction marche aussi dans la série grasse, mais elle n'est pas employée.

Dans la série aromatique, on chauffe les thio-urées avec les acides sulfurique ou chlorhydrique ; il vaut mieux cependant prendre une solution concentrée d'acide phosphorique (D=1,7) : deux ou trois parties de cette solution pour une partie de thio-urée.

Après un court chauffage, l'isosulfocyanate est chassé par la vapeur d'eau, et dans le résidu on enlève l'amine par un alcali. C'est ainsi que se transforme entièrement la diphénylthio-urée :

$$CS\begin{cases}Az\,H.\,C^6H^5\\AzH.C^6H^5\end{cases} = CS.Az.C^6H^5 + AzH^2.C^6H^5.$$

Quand les thio-urées renferment deux groupes R différents, on obtient deux isosulfocyanates et deux amines, la décomposition s'effectuant dans deux directions :

$$CS\begin{cases}Az\,H\,R\\AzHR'\end{cases} \quad \text{et} \quad CS\begin{cases}AzHR\\Az\,H\,R'\end{cases}.$$

CHAPITRE V

FIXATIONS DIRECTES

Généralités concernant les fixations.

Dans la fixation directe des hydracides (1) sur les hydrocarbures non saturés, l'halogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné (2); dans le cas où les deux atomes de carbone seraient dans les mêmes conditions, l'halogène se lie avec celui qui est relié à CH^2.

$(CH^3)^2C=CH^2$ avec HCl donne $(CH^3)^2CCl.CH^3$.

Avec les hydrocarbures qui ont le groupe $-C\equiv C-$ deux

(1) Voir MARKOVNIKOFF et A. ZAYTZEFF, notes des pages 93 et 94.

I. KABLOUKOFF, Sur les alcools triatomiques et leurs dérivés. Moscou, 1887. (En russe.)

(2) Parmi les hydrocarbures non saturés, ce sont ceux qui renferment l'atome de carbone le moins hydrogéné qui se combinent le plus facilement aux hydracides. Cette propriété peut servir pour séparer plusieurs isomères.

Ainsi les deux amylènes isomères:

$\underbrace{(CH^3)^2CH.CH=CH^2}_{\text{Isopropyléthylène}}$ et $\underbrace{CH^3.CH^2>C=CH^2}_{\text{Méthyléthyléthylène.}}$

que l'on ne peut isoler par la distillation, peuvent se purifier par l'acide iodhydrique. A 20°, le dernier isomère donne seulement le composé

$$CH^3.CH^2>CI.CH^3,$$

qui, renfermant de l'iode, bout à une température supérieure au premier isomère. L'isopropyléthylène bout à 21°, le méthyléthyléthylène à 32°, son iodure au-dessus de 100°.

atomes d'halogènes se fixent sur l'atome de carbone le moins hydrogéné :

$$CH^3.C{\equiv}CH \quad \text{avec } 2HCl \text{ donne } \quad CH^3.CCl^2.CH^3.$$

Les aldéhydes et les acides non saturés par fixation d'un hydracide forment le plus souvent le produit β substitué de la combinaison saturée :

$$\underbrace{CH^2{=}CH.CO^2H}_{\text{Acide acrylique.}} + HCl = \underbrace{CH^2Cl.CH^2.CO^2H}_{\text{Acide β-chloropropionique.}}$$

$$CH^2{=}CCl.CO^2H + HCl = CH^2Cl.CHCl.CO^2H.$$

Avec les oxydes renfermant le groupe $\begin{matrix}C\\|\\C\end{matrix}\!\!>\!O$, l'halogène des hydracides se fixe à l'atome de carbone le plus hydrogéné, et le groupe OH qui s'est formé, à l'atome le moins hydrogéné :

$$\begin{matrix}CH^2\\|\\CO^2H.CH\end{matrix}\!\!>\!O + HCl = CH^2Cl.CH(OH)CO^2H.$$

On peut obtenir de cette façon les produits de substitution iodés des alcools :

$$\begin{matrix}CH^3.CH\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!O + HI = CH^3.CH(OH)CH^2I.$$

Dans la fixation des hydracides sur les alcools non saturés, il y a remplacement de OH par l'halogène (voir p. 61).

Avec l'acide bromhydrique, il y a souvent formation de deux isomères ; en modifiant les conditions, on peut diriger à volonté la réaction dans un sens ou dans l'autre.

Dans la plupart des cas, la réaction a lieu normalement (le brome se fixe sur le carbone le moins hydrogéné), si l'acide bromhydrique n'est pas très concentré. Ainsi l'éthylène-bromé $CH^2{=}CHBr$, avec l'acide saturé à 6°, donne beaucoup de bromure d'éthylène $CH^2Br.CH^2Br$; mais si l'on étend l'acide de deux volumes d'eau, on a le bromure d'éthylidène $CH^3.CHBr^2$.

La température a également une influence. Ainsi, l'acide atropique, α-phénylacrylique, $CH^2{=}C(C^6H^5)CO^2H$, à 100°, avec l'acide bromhydrique concentré, donne l'acide β-bromohydroatropique ;

mais à la température ordinaire, on a un mélange des acides α et β.

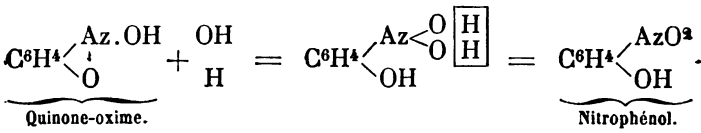
L'atome de carbone, auquel se lie l'halogène dans le cas de la fixation d'un hydracide, est également celui auquel se lie OH dans la fixation de l'eau.

Fixation d'hydrogène (**H**) (voir p. 42-44).

Fixation d'oxygène (**O**). — Aux cas que nous avons mentionnés au chapitre I^er^, page 9, nous ajouterons ici les cas de fixation d'oxygène sur les combinaisons renfermant du soufre, de l'azote ou des métaux.

Le mercaptan sodé $C^2H^5.SNa$, par l'oxygène sec, fixe O^2 et se transforme en $C^2H^5.SO^2Na$; le mercaptan lui-même, aussi bien que les autres corps du type R.SH, s'oxydent par l'acide azotique et donnent, par fixation de O^3, les acides $R.SO^2.OH$. Les combinaisons sulfurées R^2S s'oxydent également par l'acide azotique ou le permanganate de potassium; en tenant compte de la concentration, et en chauffant convenablement, on fixe O ou O^2, et on a des oxydes ou des sulfones SOR^2 (1).

Le propylpseudonitrol $(CH^3)^2C.AzO.AzO^2$ (voir p. 65), oxydé par l'acide chromique se transforme en dinitropropane $(CH^3)^2C(AzO^2)$(?); mais on ne peut pas affirmer qu'il s'agisse ici d'une transformation du groupe AzO en AzO^2. Il se peut qu'il y ait plusieurs réactions successives, comme par exemple, dans la transformation de la quinone-oxime (nitrosophénol, voir p. 66) en nitrophénol :



(1) Voir A. Zaytzeff, *Action de l'acide azotique sur quelques combinaisons organiques renfermant le soufre diatomique*. Kasan, 1863. (En russe.)

Beaucoup de combinaisons organo-métalliques fixent facilement l'oxygène en donnant des oxydes :

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^3Sn\\(C^2H^5)^3Sn\end{matrix} + O = \begin{matrix}(C^2H^5)^3Sn\\(C^2H^5)^3Sn\end{matrix}\!\!>O.$$

Le zinc-éthyle, oxydé lentement en solution éthérée, donne $Zn(C^2H^5)^2O$, et ensuite de l'éthylate de zinc $Zn(C^2H^5)^2O^2$.

Fixation des halogènes.

La fixation du chlore (Cl) a lieu par addition directe avec les combinaisons non saturées comme l'éthylène. On emploie le chlore et le trichlorure d'antimoine, ou l'on chauffe légèrement avec un mélange dégageant du chlore (MnO^2 et NaCl avec SO^4H^2). Quelquefois avec le chlore on peut former des produits de substitution ; l'indication de cette réaction est le dégagement d'acide chlorhydrique.

Il faut tenir compte du rôle de la lumière dans l'action du chlore. Ainsi l'α-propylène chloré $CH^3.CCl=CH^2$ à l'obscurité donne des produits de substitution ; à la lumière, un produit d'addition, le chlorure de propylène chloré $CH^3.CCl^2.CH^2Cl$. Les composés non saturés, bromés ou iodés, fixent de même le chlore, ces derniers avec remplacement de l'iode par le chlore. Par exemple, l'iodure d'allyle $CH^2=CH.CH^2I$ avec le chlore donne la trichlorhydrine de la glycérine,

$$CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl.$$

Le benzène iodé C^6H^5I ne perd pas d'iode, mais donne un produit d'addition $C^6H^5I.Cl^2$ par l'action du chlore sur sa solution dans le chloroforme.

Pour fixer le chlore sur les alcools, éthers, etc., non saturés, on fait passer un courant du gaz dans leur solution sulfocarbonique.

Fixation du brome (Br). — Pour fixer le brome aux

hydrocarbures gazeux non saturés, on les fait passer dans du brome recouvert d'une couche d'eau, jusqu'à décoloration.

On peut aussi opérer en prenant un grand ballon rempli du gaz et muni d'un entonnoir à brome et d'un tube abducteur amenant le gaz. On remplit l'entonnoir de brome, on ouvre le robinet pour faire tomber le brome goutte à goutte, et tout en remuant, on règle l'arrivée du gaz venant du gazomètre. Cette disposition est bonne pour montrer dans un cours la fixation du brome par l'éthylène.

Pour les substances liquides, on peut opérer avec l'eau de brome, ou verser le brome dans la substance bien refroidie, au besoin étendue de sulfure de carbone, de chloroforme, d'éther ou d'acide acétique cristallisable ; on verse goutte à goutte le brome jusqu'à ce que la couleur rouge persiste. Pour les substances solides, on fait agir le brome sur leur solution dans un des solvants cités plus haut (1). Si un excès de brome nuit, on prend une quantité un peu inférieure à la quantité théorique. Pour éviter une réaction violente, on peut placer la substance sous une cloche, contenant dans un vase la quantité théorique de brome, avec une disposition telle que le composé se transforme, en absorbant lentement les vapeurs de brome.

Si la substance s'oxyde facilement, il faut la sécher soigneusement (voir p. 8-9). On constate quelquefois des réactions secondaires : les combinaisons iodées ne fixent pas seulement le brome, mais échangent leur iode avec lui (voir p. 59); les acides non saturés en fixant le brome avec enlèvement d'acide bromhydrique peuvent donner des lactones bromées (v. p. 94).

Les combinaisons avec le groupe C≡C peuvent fixer Br^2

(1) A. Verigo, *Fixation directe dans le groupe de l'azobenzène*. Odessa, 1871. (En russe.) A la page 62, on trouve qu'en faisant réagir le brome sur une solution chloroformique d'azobenzène il se forme $C^{12}H^{10}Az^2.Br^6$, beaux cristaux rouges qui ne se conservent que dans une atmosphère de brome et qui à l'air dégagent Br et donnent $C^{12}H^{10}Az^2$.

et Br^4; Br^2 se fixe facilement, Br^4 plus difficilement. L'acide *p.*-nitrophénylpropiolique $C^6H^4<^{AzO^2}_{C\equiv C.CO^2H}$ fixe seulement Br^2. La réaction peut être si énergique, qu'il y a parfois décomposition de la matière, et même par une action ménagée du brome, en quantité théorique, on ne peut éviter la formation du tétrabromure.

La fixation de l'iode (I) a lieu plus difficilement que celle du chlore ou du brome. Les composés renfermant C≡C fixent seulement I^2, et encore avec peu d'énergie. Par exemple, pour combiner le tolane $^{C.C^6H^5}_{C.C^6H^5}$ avec l'iode, il faut chauffer leur mélange jusqu'à la fusion.

Pour fixer l'iode, on fait passer, soit les corps gazeux sur l'iode, ou l'on traite la substance par l'iode dissous dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'iodure de potassium.

Les iodures des ammoniums composés se combinent facilement à l'iode. Ainsi $AzR^4I.I^2$ et $AzR^4I.I^4$ se forment en ajoutant une solution alcoolique d'iode à une solution de AzR^4I.

Fixation des hydracides.

L'acide bromhydrique se fixe plus difficilement que l'acide iodhydrique, mais plus facilement que l'acide chlorhydrique. L'action de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique a lieu, soit à la température ordinaire, soit en chauffant en tubes scellés. Au lieu des solutions aqueuses des acides, on se sert quelquefois de leurs solutions dans l'acide acétique cristallisable.

Lorsque l'on fait réagir l'acide bromhydrique, il ne faut pas oublier qu'il peut y avoir aussi enlèvement de HBr (voir p. 96), et si la combinaison renferme du chlore, celui-ci peut-être remplacé par le brome (voir p. 58).

L'acide iodhydrique concentré agit à froid ou en chauffant,

soit à la pression ordinaire, soit en tubes scellés. Il ne faut pas perdre de vue que cet acide agit comme réducteur (v. p. 33 et 39). Ainsi, l'iodure d'allyle C^3H^5I par l'acide iodhydrique donne $C^3H^6I^2$, lequel se réduit en partie en iodure d'isopropyle $(CH^3)^2CHI$ et se décompose en propylène C^3H^6 et I^2.

Pour traiter les liquides volatils par l'acide iodhydrique, Lagermark opère ainsi : dans un tube étroit on place de l'iodure de phosphore, une ampoule de verre avec de l'eau en quantité théorique, et un petit tube renfermant la matière; on ferme le tube et on le place dans un mélange réfrigérant, l'ampoule se brise et, en sortant le tube du mélange réfrigérant, la réaction a lieu.

Fixation d'eau.

La fixation d'eau sur les hydrocarbures des séries éthylénique et acétylénique a lieu par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. Au commencement, il se forme un produit d'addition de l'acide sulfurique (H et $O.SO^2.OH$ qui se fixent comme l'hydrogène et l'halogène dans le cas des hydracides), qui est décomposé par l'eau, en alcool dans la première série, en aldéhyde et cétone (anhydrides de dihydrates) dans la seconde.

L'hydrocarbure est absorbé facilement et vivement par l'acide sulfurique (2 à 3 p. d'acide et 1 p. d'eau). Il faut refroidir énergiquement, sans quoi on pourrait avoir une polymérisation.

L'acide sulfurique permet également de fixer de l'eau sur les combinaisons renfermant des liaisons doubles ou triples entre les atomes de carbone.

$$\underbrace{\begin{array}{c} C.C^6H^5 \\ \equiv \\ C.C^6H^5 \end{array}}_{\text{Tolane.}} \quad \text{donne} \quad \underbrace{\begin{array}{c} CO.C^6H^5 \\ | \\ CH^2.C^6H^5 \end{array}}_{\text{Désoxybenzoïne.}}$$

Les acides non saturés de la série acrylique se transforment en oxy-acides.

L'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ donne de l'acide oxystéarique $C^{18}H^{35}(OH)O^2$. Lorsque, par l'action de l'acide sulfurique sur les acides non saturés, il doit se former des γ-oxy-acides, on obtient à leur place des lactones (voir p. 99-100).

Les sels de mercure permettent de fixer commodément de l'eau sur les dérivés de l'acétylène (méthode de Koutcheroff) (1).

L'acide azotique étendu donne un moyen de fixer H^2O sur les combinaisons non saturées. C'est ainsi que l'isobutylène se transforme en alcool butylique tertiaire; l'aldéhyde crotonique, entre autres produits, donne l'aldol. On obtient aussi l'hydrate de terpine par ce procédé.

L'eau peut se fixer directement. L'acide fumarique, chauffé avec de l'eau à 150-180°, donne l'acide malique.

Les oxydes et les anhydrides d'acides contenant le groupe $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>O$ fixent de l'eau par l'ébullition de leur solution aqueuse, ou simplement exposés à l'air à la température ordinaire.

La difficulté de fixer de l'eau augmente avec le poids moléculaire.

Les oxydes renfermant un radical tertiaire comme,

$$\begin{matrix}(CH^3)\ CH\\ (CH^3)^2C\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup O,$$

fixent l'eau facilement même à froid (2). Pour les hydratations accompagnées de réduction, voir p. 36 et 37.

Les anhydrides des acides polyatomiques se transforment en acides, les uns par l'action de l'eau, les autres, seulement par l'action des alcalis ou des carbonates alcalins; il arrive que quelques-uns de ces acides, quand on décompose leurs

(1) *J. Soc. phys.-chim. russe*, **15**, 575.

(2) Voir *J. Soc. phys.-chim. russe*, **14**, 355, et Prjibuitek, *Sur les dioxydes organiques*. Saint-Pétersbourg, 1887. (En russe.)

sels, se transforment en anhydrides et eau (voir p. 94).

La coumarine fixe de l'eau par les alcalis et donne un acide isomère avec l'acide coumarique, existant seulement à l'état de sel; les alcalis transforment ces sels en ceux de l'acide coumarique.

Les nitriles par fixation d'eau se changent en amides.

$$R.C{\equiv}Az + H^2O = R.CO.AzH^2.$$

Dans les liquides neutres, la fixation de l'eau a lieu lentement et incomplètement; pour augmenter sa vitesse, il faut opérer en milieu acide ou alcalin. Ordinairement, on prend un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, et on chauffe s'il le faut en tube scellé.

Il ne faut pas perdre de vue que par une réaction énergique, comme avec les acides ou les alcalis, l'amide à son tour est partiellement et quelquefois entièrement transformée en acide. Souvent même pour préparer les acides carboxyliques, à la place d'un amide, on prend directement le nitrile. Quelques nitriles, surtout dans la série aromatique, sont cependant très stables. Ainsi,

$$C^6H^5{<}\overset{OH\ (1)}{CAz\ (2)}$$

se transforme en acide salicylique seulement par une fusion prolongée avec les alcalis; le nitrile $C^6(CH^3)^5CAz$ ne se transforme pas en acide.

On peut saponifier les nitriles par l'acide iodhydrique, mais on arrive souvent à la réduction. L'un des bons moyens d'obtention de l'acide hydro-atropique consiste à saponifier le produit de fixation de l'acide cyanhydrique CAzH sur l'acétophénone,

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} OH \\ CAz, \end{matrix}$$

qui se saponifie, change OH en H et donne

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}{>}CH.CO^2H.$$

Pour transformer en amide les nitriles R.CO.CAz, en évitant la production d'acide, on les traite en refroidissant par la quantité théorique d'acide chlorhydrique fumant.

Le cyanogène en solution aqueuse se transforme presque

complètement en oxamide par l'addition d'une petite quantité d'aldéhyde; on peut expliquer cette action par la formation et la destruction successives d'un dihydrate (1).

L'eau oxygénée transforme aussi entièrement les nitriles en amides avec dégagement d'oxygène. Ainsi :

$$C^6H^5.CAz + H^2O^2 = C^6H^5.CO.AzH^2 + O.$$

Quelques nitriles fixent particulièrement l'eau avec facilité. Si l'on fait passer du chlorure de cyanogène humide dans une solution éthérée de *m.*-nitraniline, il se forme d'abord un nitrile qui fixe de suite de l'eau et se transforme en nitrophénylurée :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}AzO^2\ (1)\\AzH^2\ (3)\end{cases}}_{m.\text{-Nitraniline.}} \quad \underbrace{C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\AzH.CAz\end{cases}}_{\text{Nitrile.}} \quad \underbrace{CO\begin{cases}Az.C^6H^4.AzO^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Nitrophénylurée.}}.$$

Les amides, $R.CO.AzH^2$ par fixation d'eau donnent les sels ammoniacaux $R.CO.OAzH^4$. Cette réaction a été considérée comme un remplacement de AzH^2 par OH (chap. I).

Les isonitriles par fixation d'eau se transforment en dérivés de substitution de la formiamide :

$$\begin{matrix}CH\\CH^2\end{matrix}\!\!\gg\!Az + \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!\boxed{H} + \boxed{OH}\!\!\begin{matrix}\\H\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix}CHO\\CH^3\end{matrix}\!\!\gg\!AzH.$$

Quelques isonitriles absorbent l'eau avec tant d'énergie qu'ils transforment l'acide acétique cristallisable en anhydride acétique.

Les imides par fixation d'eau donnent des acides amidés; il suffit de les chauffer avec de l'eau de baryte ou de chaux, dans quelques cas avec l'ammoniaque. L'imide de l'acide aspartique (voir p. 102) donne l'asparagine :

$$C^2H^3(AzH^2)\begin{cases}CO\\CO\end{cases}AzH + H^2O = C^2H^3(AzH^2)\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OH\end{cases}.$$

(1) Il est intéressant de rappeler que ce fait a été découvert par Liebig, en cherchant à faire la synthèse de l'acide malique au moyen de l'aldéhyde et de l'acide oxalique naissant (J. Liebig's und Wöhler's *Briefwechsel*, II, Bd 78).

La fixation du peroxyde d'hydrogène (HO.OH) a lieu sur l'éthylène et donne du glycol éthylénique. L'oxydation accompagnée d'hydratation n'est autre chose qu'une fixation des éléments de l'eau oxygénée (voir p. 12).

La fixation de l'hydrogène sulfuré (H^2S) a lieu sur les nitriles avec formation de thioamides. On traite le nitrile en solution alcoolique par le sulfhydrate d'ammoniaque à la température ordinaire ou en chauffant en tubes scellés.

La fixation de l'anhydride sulfureux (SO^2) a lieu par exemple avec le zinc-éthyle :

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2SO^2 = (C^2H^5.SO^2)^2Zn.$$

Pour la formation du sel de sodium de l'acide sulfinique (voir p. 16). L'acide benzène sulfinique $C^6H^5.SO^2H$ se présente comme le résultat de la fixation de SO^2 sur C^6H^6 en présence du chlorure d'aluminium.

La fixation des bisulfites ($MHSO^3$) se fait facilement avec les aldéhydes, les oxydes d'éthylène et analogues, les combinaisons saturées.

Fixation d'anhydride sulfurique (voir p. 87).

Fixation d'acide sulfurique (voir p. 120).

Fixation d'ammoniaque (AzH^3).

Quelques aldéhydes se combinent avec l'ammoniaque en donnant des dérivés de dihydrates :

$$R.CH<^{OH}_{AzH^2}.$$

On refroidit une solution éthérée ou chloroformique de l'aldéhyde et l'on fait passer un courant de gaz ammoniac, ou on ajoute à l'aldéhyde une solution alcoolique ou aqueuse d'ammoniaque.

Les acides non saturés peuvent de même s'unir à l'ammoniaque; l'acide crotonique $C^4H^6O^2$, chauffé en tube scellé (100-115°) avec une solution aqueuse d'ammoniaque, donne l'acide amidobutyrique β $C^4H^7(AzH^2)O^2$.

L'anhydride carbonique par fixation de deux molécules d'ammoniaque, donne le sel ammoniacal de l'acide carbamique :

$$CO<^{AzH^2}_{O.AzH^4}.$$

Le sulfure de carbone, chauffé avec l'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique, donne du sulfocyanure et du sulfhydrate d'ammoniaque, mais on doit considérer que ces produits viennent de la décomposition du thiocarbamate d'ammoniaque formé d'abord :

$$CS<^{AzH^2}_{S.AzH^4} = CAzS.AzH^4 + H^2S.$$

Les *éthers isocyaniques* et les *isosulfocyanates* fixent l'ammoniaque et forment des dérivés de substitution de l'urée et la thio-urée.

Les *nitriles* se combinent à l'ammoniaque pour donner les amidines. Pour les dérivés de substitution des amidines voir page 139. La fixation de l'hydroxylamine sur les nitriles donne des amidoximes ou des oximes :

$$CH^3CAz + AzH^2OH = CH^3C<^{AzH^2}_{Az.OH}.$$

Fixation des oxydes d'azote et du chlorure de nitrosyle (1).

En faisant passer l'acide hypoazotique (acide arsénique et acide azotique concentré) dans une solution acétique refroidie d'amylène, on obtient le corps $C^5H^{10}.Az^2O^4$, qui se présente

---

(1) Voir WALLACH (*Ann.*, **239**, **241**, **245** et **248**), et aussi N. BOUNGE, *Sur les dérivés nitrosés*. Kieff, 1868 (en russe), et *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, **1**, 257.

comme un dérivé du triméthyle-éthylène et qui a sans doute pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C\text{———}C\text{—}CH^3 \quad \text{(C—O.AzO}^2\text{; C=Az.OH)}$$

$$\overset{|}{\text{O}}.AzO^2\overset{\|}{Az}.OH$$

Par un azotite et l'acide acétique on arrive à fixer Az^2O^3. Le terpène donne une substance cristallisée (nitrosite ?) :

$$C^{10}H^{16}.Az^2O^3 = C^{10}H^{15}\begin{matrix} /\!\!/ Az.OH \\ \backslash O.AzO \end{matrix}.$$

Le chlorure de nitrosyle se fixe de la même façon pour donner

$$C^{10}H^{15}\begin{matrix} /\!\!/ Az.OH \\ \backslash Cl \end{matrix},$$

quand on le fait passer dans une solution chloroformique de terpène refroidie à 10° ou par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un mélange refroidi de terpène et d'éther azotique. Toutes ces combinaisons sont caractérisées par la facilité avec laquelle les groupes $O.AzO^2$ et $O.AzO$ ainsi que Cl s'échangent par l'ammoniaque, les amines, le cyanure de potassium, etc.

Fixation d'acide hypochloreux (Cl.OH) (1).

L'acide hypochloreux en réagissant donne presque toujours deux isomères. Avec l'acide acrylique $CH^2{=}CH.CO^2H$ par exemple on a :

$$CH^2Cl.CH(OH)CO^2H \quad \text{et} \quad CH^2(OH)CHCl.CO^2H$$

Souvent OH de l'acide hypochloreux se fixe au même atome de carbone que le chlore dans le cas de la fixation de l'acide chlorhydrique.

---

(1) Voir P. Melikof, *Sur les dérivés des acides crotoniques isomères*, Odessa, 1885 (en russe), et *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, **19**, 524. — C. Reformatsky, *Alcools polyatomiques*. Kasan, 1889. (En russe.)

Pour faire réagir l'acide hypochloreux, on opère ainsi : on mélange de l'oxyde de mercure fraîchement précipité avec de l'eau et on fait passer du chlore en remuant le mélange ; on ajoute encore une nouvelle quantité d'oxyde de mercure ; la solution d'acide hypochloreux peut être employée directement, ou on la distille en faisant passer pendant la distillation un fort courant d'acide carbonique pour chasser le chlore. La réaction terminée on chasse l'excès d'acide hypochloreux en ajoutant de l'hyposulfite de sodium.

On peut remplacer l'acide hypochloreux par de l'hypochlorite de calcium auquel on ajoute de l'acide borique.

La fixation de l'acide hypochloreux s'emploie surtout pour préparer les chlorhydrines des alcools polyatomiques.

CHAPITRE VI

FIXATIONS SUIVIES D'UNE RUPTURE

§ I

FIXATION D'EAU (HYDRATATION)

I. — Hydratation suivie de la rupture des liens du carbone.

Beaucoup de cétones aromatiques, fondues avec la potasse ou distillées avec la chaux sodée, se décomposent en hydrocarbures et sels d'acides :

$$C^6H^5.CO.\boxed{C^6H^5} + \boxed{H}OK = C^6H^6 + C^6H^5.CO.OK.$$

Il faut parfois employer la potasse alcoolique à l'ébullition. L'anthraquinone se transforme en acide benzoïque par fusion avec la potasse à 250° :

$$C^6H^4\begin{<}{CO \\ CO}\end{>}C^6H^4 + 2HOK = 2(C^6H^5.CO.OK).$$

Les dicétones (voir p. 111) se décomposent très facilement en fixant de l'eau par ébullition avec les alcalis ou les acides et donnent des cétones et des acides carboxylés :

$$\frac{CH^3-CO}{C^6H^5.CO.CH^2} \qquad \frac{OH}{H} \qquad \frac{CH^3.CO.OH}{C^6H^5.CO.CH^3}.$$

Une certaine quantité de la dicétone se décompose dans un autre sens en donnant de l'acide benzoïque et de la cétone.

Les acides cétoniques, comme l'acide acétylacétique et ses dérivés, par les alcalis en solution concentrée, se décomposent avec formation d'acides carboxyliques. Ainsi l'acide acétylacétique ou son éther (qui se saponifie pendant la réaction) donne deux molécules d'acide acétique, et l'acide benzylacétylacétique (ou son éther) donne l'acide benzylacétique (hydrocinnamique) et l'acide acétique

$$\frac{\mathrm{OH}}{\mathrm{H}} + \frac{\mathrm{CO.CH^3}}{\mathrm{CH{<}^{CH^2.C^6H^5}_{CO.OH}}} = \frac{\mathrm{HO.OC.CH^3}}{\mathrm{CH^2{<}^{CH^2.C^6H^5}_{CO.OH}}}.$$

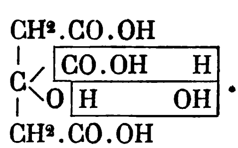
De même, en chauffant les acides carboxyliques et hydroxyliques avec de l'acide sulfurique étendu, on les décompose en acide formique, aldéhydes et cétones. Quelques-uns se décomposent, quand on les chauffe, avec de la potasse caustique. Ainsi l'α-oxy-isobutyrique :

$$\frac{\mathrm{(CH^3)^2C.OH \quad OH}}{\mathrm{CO.OH \quad H}} - \mathrm{H^2O} = \frac{\mathrm{(CH^3)^2CO}}{\mathrm{HCO.OH}}.$$

L'acide phényl-lactique, chauffé seul au-dessous de 130°, se décompose déjà en acide formique et phénylaldéhyde

$$\frac{\mathrm{C^6H^5.CH^2.CH.OH \quad OH}}{\mathrm{CO.OH \quad H}} - \mathrm{H^2O} = \frac{\mathrm{C^6H^5.CH^2.CHO}}{\mathrm{HCO.OH}}.$$

L'acide citrique se décompose d'une façon analogue, quand on le chauffe modérément avec l'acide sulfurique concentré, en acide formique et acide cétone-dicarboxylique



Ces dernières réactions peuvent être regardées comme un enlèvement d'acide formique.

Les combinaisons non saturées, par fixation d'eau (ébullition avec l'eau, les acides étendus ou avec les alcalis), peuvent

se rompre à l'endroit du double lien. L'oxyde de mésityle fournit de la cétone, et l'acide benzoyl-acrylique donne de la cétophénone et de l'acide glyoxylique

$$\frac{(CH^3)^2\,C}{CH^3.CO.CH}\!=\!\!- \;+\; \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \;+\; \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \;-H^2O \;=\; \frac{(CH^3)^2CO}{CH^3.CO.CH^3}$$

$$\frac{C^6H^5.CO.CH}{\begin{matrix}CH\\|\\CO.OH\end{matrix}}\!=\!\!- \;+\; \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \;+\; \begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \;=\; \frac{C^6H^5.CO.CH^3}{\begin{matrix}CH(OH)^2\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

La rupture peut aussi avoir lieu à un endroit autre que celui de la double liaison. L'acide β-trichloro-acétylacrylique, par l'ébullition avec l'eau de baryte, se décompose en chloroforme et acide fumarique :

$$\begin{matrix}\boxed{CCl^3}\\|\\CH.CO\\\|\\CH.CO^2H\end{matrix} \;+\; \begin{matrix}\boxed{H}\\\\OH\\\\\end{matrix} \;=\; CHCl^3 \;+\; \begin{matrix}CH.CO^2H\\\|\\CH.CO^2H\end{matrix}.$$

Pour les cas où il y a rupture des liens du carbone sans qu'il y ait rupture de la molécule, voir p. 123.

II. — Hydratation suivie de la rupture d'un lien entre le carbone et l'oxygène (C et O).

Les oxydes de radicaux alcooliques, identiques ou différents, se décomposent en fixant de l'eau quand on les chauffe avec des acides minéraux étendus. Ainsi

$C^2H^5.O.C^2H^5$ se transforme en $2C^2H^5.OH$.

Les véritables éthers ne se décomposent que très difficilement par l'eau seule, et encore pas entièrement. A froid, l'acétate d'éthyle $CH^3.CO.OC^2H^5$ se décompose faiblement par l'eau ; à 100°, après six heures d'ébullition, la décom-

position n'est pas très sensible. La saponification a lieu plus rapidement par l'action des acides ou des alcalis caustiques ; ces derniers sont plus employés. La vitesse de décomposition de l'éther dépend de sa nature, ainsi que de celle de l'alcali ou de l'acide employés et des conditions de l'expérience.

Pour saponifier les éthers, on les chauffe au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse de soude, de baryte ou de chaux en solution ; on emploie aussi les oxydes de plomb et de magnésium. Pour accélérer la réaction, il faut quelquefois ajouter de l'alcool. La fin de l'opération se reconnaît par la disparition de l'éther, difficilement soluble dans l'eau.

Si l'on opère avec une solution alcaline, on enlève l'alcool par la vapeur d'eau, ou l'on agite avec un dissolvant convenable. On acidule le liquide ; si l'acide ne se sépare pas, on l'enlève avec un dissolvant. Si l'acide donne un sel difficilement soluble avec un métal précipitable par l'hydrogène sulfuré, on prépare l'un de ces sels, que l'on décompose ensuite. Pour les acides facilement solubles dans l'eau, on prépare leurs sels de baryum, que l'on décompose par l'acide sulfurique.

Les éthers permettent de préparer commodément les produits de substitution des alcools et des acides. Ainsi l'éther malonique $CH^2(CO.OC^2H^5)^2$, traité par le chlore, se transforme en éther chloromalonique $CHCl(CO.OC^2H^5)^2$, que les alcalis à froid décomposent en acide chloromalonique $CHCl(CO.OH)^2$ et alcool ; si l'on chauffe, on arrive à l'acide tartronique $CH.(OH)(CO.OH)^2$.

Pour saponifier les éthers des acides aromatiques nitrés, il faut opérer avec les acides étendus, car l'action des alcalis peut donner des combinaisons azoïques.

On doit prendre certaines précautions pour les acides cétoniques (voir p. 111 et 129). Dans certains cas, comme par exemple $C^6H^5.CO.CH^2.OC^2H^3O$, il faut opérer avec le carbonate de sodium, les alcalis rendant la décomposition plus profonde.

Les anhydrides d'acides carboxyliques se détruisent lentement par l'action de l'eau, plus rapidement par les alcalis ;

les anhydrides des acides sulfoniques se détruisent un peu plus difficilement.

Les hydrates de carbone ($C^{12}H^{22}O^{11}$) et $(C^6H^{10}O^5)^n$ fixent de l'eau quand on les chauffe avec les acides étendus et se décomposent en plusieurs autres hydrates de carbone. Les glucosides se transforment de la même façon en fixant de l'eau par les acides étendus et dans certaines fermentations.

III. — Hydratation suivie d'une rupture d'un lien entre le carbone et l'azote (C et Az).

Les dérivés de substitution des amides (anilides), chauffés en tube scellé avec de l'eau ou des acides concentrés (HCl et SO^4H^2), fixent de l'eau et se scindent en acides carboxyliques et amines :

$$\underbrace{C^6H^4Cl.AzH.COH}_{\text{Chloro-formianilide.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^4Cl.AzH^2}_{\text{Aniline chlorée.}} + HCOOH.$$

Cette réaction a une limite (Menchoutkine, *Journ. soc. phys.-chim. russe*, **14**, 274).

Les solutions alcaline et alcoolique d'ammoniaque réagissent de même, mais plus difficilement.

Les combinaisons formées par l'action des aldéhydes sur l'ammoniaque et les amines (voir p. 124) par fixation d'eau (chauffées avec HCl), se décomposent en leurs composants. Les corps de la formule R.CH=AzR′ se dédoublent déjà quand on les chauffe avec l'eau.

La décomposition des isonitriles en acide formique et amines rappelle celle des dérivés de substitution de la formianilide (voir p. 123).

Les alcalis fixent de l'eau sur les éthers isocyaniques et les décomposent en acide carbonique et amines. Les isosulfocyanates se comportent de même. Ainsi $C^6H^5.AzCS$, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré (ou, par exemple, l'acide

chlorhydrique sur une solution alcoolique du corps), fixe de l'eau et donne $C^6H^5.AzH^2$ et COS.

---

§ II

FIXATION D'AMMONIAQUE AVEC RUPTURE DE LA MOLÉCULE

La décomposition des éthers ordinaires et composés, par l'ammoniaque en amines et alcools :

$$R.O.R + AzH^3 = AzH^2R + R.OH;$$

a lieu très rarement. Les éthers des nitrophénols *ortho* et *para* :

$$C^6H^4<\begin{matrix}O.CH^3\ (1)\\ AzO^2\ (2)\end{matrix} \qquad C^6H^4<\begin{matrix}O.CH^3\ (1)\\ AzO^2\ (4)'\end{matrix}$$

chauffés à 200°, avec une solution aqueuse d'ammoniaque, donnent de l'alcool méthylique et les nitranilines correspondantes.

Les éthers vrais des acides dicarboxyliques, par l'ammoniaque, se décomposent en amides et alcools. Les éthers des acides dicarboxyliques réagissent avec une ou deux molécules d'ammoniaque.

Si, dans une solution refroidie d'éther oxalique, on ajoute la quantité théorique d'une solution alcoolique d'ammoniaque, on a l'éther de l'acide oxamique ; avec un excès d'ammoniaque, on obtient l'oxamide.

$CO.OC^2H^5$	$CO.OC^2H^5$	$CO.AzH^2$
$CO.OC^2H^5$	$CO.AzH^2$	$CO.AzH^2$
Éther oxalique.	Acide oxamique.	Oxamide.

Les éthers des acides substitués réagissent facilement sur l'ammoniaque. L'éther α-chloropropionique, agité avec l'ammoniaque, se transforme en $CH^3.CHCl.CO.AzH^2$; la réac-

tion se fait à froid, autrement on pourrait remplacer le chlore par AzH^2 (voir p. 78).

Les anhydrides des acides monobasiques se décomposent plus ou moins facilement par l'ammoniaque avec formation d'amides. Les éthers imidés (voir p. 28) réagissent très facilement avec l'ammoniaque avec formation des amidines :

$$HC\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow AzH \\ \searrow O.C^2H^5\end{matrix} + AzH^3 = HC\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow AzH \\ \searrow AzH^2\end{matrix} + C^2H^5.OH.$$

CHAPITRE VII

CONDENSATIONS

§ I

CONDENSATION PAR FIXATION DIRECTE

Quelques hydrocarbures non saturés se combinent facilement avec les acides en formant des éthers d'alcool. Ainsi l'amylène (triméthyléthylène) se combine avec l'acide acétique et d'autres acides (1).

Les hydrocarbures $C^{10}H^{16}$, chauffés avec l'acide acétique cristallisable, se transforment en éthers du bornéol et en ses isomères.

Les anhydrides, comme l'oxyde d'éthylène, forment facilement, avec l'acide acétique, les éthers des glycols correspondants

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!O}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + C^2H^3O.OH = \underbrace{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OC^2H^3O\end{matrix}}_{\text{Éther mono-acétique du glycol.}}$$

L'oxyde d'éthylène se combine aussi avec le glycol et enfin avec lui-même.

Les anhydrides des acides bibasiques se comportent de

(1) *J. Soc. phys.-chim. russe*, **20**, 594.

même. Ainsi l'anhydride succinique, à l'ébullition avec l'alcool absolu, se transforme en éther de l'acide succinique.

$$\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>\!O + C^2H^5.OH = \begin{matrix}CH^2.CO.OH\\ |\\ CH^2.CO.OC^2H^5\end{matrix}$$

Les aldéhydes, réagissant avec les anhydrides et les chlorures d'acides, donnent des dérivés de dihydrates. Ainsi :

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\text{Aldéhyde benzénique.}} + \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^6H^5.HC<\begin{matrix}O.C^2H^3O\\ O.C^2H^5O\end{matrix}}_{\text{Diacétate de benzylidène.}}$$

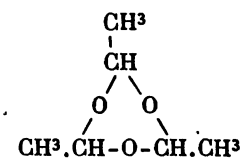
Quelques aldéhydes se combinent directement avec les amines et les amides : l'aldéhyde œnanthylique avec l'aniline (ou autre) donne un corps dont la formule est sans doute :

$$C^6H^{13}.CH<\begin{matrix}OH\\ AzH.C^6H^5\end{matrix}.$$

L'aldéhyde ordinaire donne une combinaison avec l'acétamide :

$$CH^3.CH<\begin{matrix}OH\\ AzH.C^2H^3O\end{matrix}.$$

La polymérisation de l'aldéhyde peut être considérée comme la combinaison de plusieurs molécules d'aldéhyde. Cependant il se peut aussi qu'elle soit le résultat de plusieurs réactions (formation d'abord d'un hydrate, puis enlèvement d'eau). Ainsi la paraldéhyde



peut se représenter comme la combinaison de trois molécules de dihydrate unies avec perte de $3H^2O$. Il est possible que le polymère cristallisé de l'oxyde d'éthylène se forme avec le glycol d'une manière analogue.

Les composés qui renferment des atomes de carbone et d'azote unis par plusieurs atomicités se combinent facilement avec d'autres molécules.

Ainsi l'acide cyanique et les éthers isocyaniques se combinent avec les alcools et différents produits dérivés de l'ammoniaque. En chauffant avec de l'alcool éthylique en tubes scellés à 100°,

$$\underbrace{C^2H^5.Az=CO}_{\text{Éther éthylique de l'acide isocyanique.}} \quad \text{on a} \quad \underbrace{CO<\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther de l'acide éthylcarbamique.}}.$$

Avec l'acide cyanique (1) la réaction se fait à froid, les éthers carbamiques formés (uréthanes) par l'excès d'acide cyanique se transforment en éthers allophaniques

$$\underbrace{CO<\begin{matrix}AzH^2\\O.C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Uréthane.}} + HAz=CO = \underbrace{CO<\begin{matrix}AzH^2\\AzH.CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Allophanate d'éthyle.}}.$$

Les éthers isocyaniques se combinent très facilement avec les amines primaires et secondaires, avec formation des dérivés substitués de l'urée. Ainsi l'éther isocyanique se transforme en diéthyle-urée par l'action de l'eau, la molécule d'éthylamine formée réagissant sur l'éther :

$$C^2H^5.Az=CO + C^2H^5.AzH^2 = CO<\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH.C^2H^5\end{matrix}.$$

Les éthers isocyaniques se combinent de même avec les diamines et les amides. Dans le premier cas, suivant la quantité de l'éther isocyanique, il y a combinaison entre une ou deux molécules :

$$\underbrace{C^6H^4<\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\AzH^2\ (2)\end{matrix}}_{\text{O.-phénylènediamine.}} + C^2H^5.Az=CO = CO<\begin{matrix}(1)\\AzH.C^6H^4\overset{(2)}{AzH^2}\\AzH.C^2H^5\end{matrix}$$

ou

$$\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\|\\CH^2.AzH^2\end{matrix} + 2C^2H^5.Az=CO = \begin{matrix}CH^2.AzH.CO.AzH.C^2H^5\\|\\CH^2.AzH.CO.AzH.C^2H^5\end{matrix}.$$

Pour l'obtention des urées monosubstituées, au lieu de prendre

(1) Par conséquent, d'après cette réaction, l'acide cyanique se comporte comme la carbimide.

l'acide cyanique libre, on peut traiter le cyanate de potassium par le sel de l'amine ; la solution des deux corps dans l'eau est évaporée à sec, et le résidu est repris par l'alcool. Le cyanate formé dans cette réaction se transforme si rapidement par isomérisation en urée substituée, que l'on ne peut pas saisir sa formation.

Les isosulfocyanates, comme les éthers isocyaniques, chauffés avec les alcools et les mercaptans, se combinent avec eux :

$$C^6H^5.Az{=}CS + C^2H^5.SH = CS{<}^{AzH.C^6H^5}_{S.C^2H^5}.$$

Les isosulfocyanates se combinent aussi avec les composés amidés en se transformant en dérivés de la thio-urée. La réaction se fait facilement, il est même nécessaire de la modérer en diluant les corps réagissant dans un liquide quelconque, l'alcool par exemple.

L'acide sulfocyanique avec les amines donne des sels bien plus stables que les sels cyaniques correspondants. Ainsi la sulfocyanéthyle-amine $CSAzH^2.AzH^2.C^2H^5$ ne donne pas d'éthyle-urée quand on la chauffe. Mais les sels des amines aromatiques s'isomérisent en thio-urées correspondantes.

Les nitriles, se combinant avec les alcools et les mercaptans, donnent des éthers imidés et des thio-éthers imidés. Ainsi :

$$CAzH + C^2H^5.OH = CH{<}^{AzH}_{O.C^2H^5}.$$

La réaction n'a pas lieu par la combinaison directe des deux corps; il faut, dans leur mélange bien refroidi — molécules égales — faire passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux; dans ces circonstances, avec les nitriles de la série grasse, il se forme de suite une combinaison de l'imido-éther avec l'acide chlorhydrique. Il faut éviter avec soin de mettre un excès d'alcool, car il réagit suivant l'équation :

$$CH{<}^{AzH}_{O.C^2H^5}.HCl + 2C^2H^5.OH = \underbrace{CH(O.C^2H^5)^3}_{\text{Éther } o\text{.-formique.}} + AzH^4Cl.$$

Pour décomposer la combinaison chlorhydrique de l'imido-

éther, ou on la traite par une solution d'ammoniaque alcoolique, on la dissout dans l'éther et l'agite avec une solution de soude caustique.

Les nitriles non saturés, en même temps qu'ils forment des imido-éthers, fixent HCl. Ainsi le cyanure d'allyle $\overset{\text{II}}{\text{CH}}.\text{CH}^2.\text{CAz}$, traité par l'alcool et HCl, donne :

$$\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{CH}^2.\text{C}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\text{AzH}\\ \diagdown\text{OC}^2\text{H}^5\end{matrix}.\text{HCl}.$$

Les nitriles se combinent aux amines en formant des dérivés de substitution des amidines. La réaction s'effectue en chauffant le nitrile avec un sel de l'amine en tube scellé :

$$\text{CH}^3.\text{CAz} + \text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2.\text{HCl} = \text{CH}^3.\text{C}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\text{AzH}\\ \diagdown\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5\end{matrix}.\text{HCl}.$$

Le cyanogène (nitrile de l'acide oxalique) seul réagit à la température ordinaire avec les combinaisons amidées. Il entre en réaction deux groupes AzH^2, c'est-à-dire deux molécules d'une mono-amine et une seule molécule d'un corps renfermant deux groupes AzH^2 ou AzH. Ainsi, en faisant passer le cyanogène dans une solution alcoolique ou éthérée d'aniline, deux molécules de cette amine fixent une molécule de cyanogène :

$$2\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2 + \begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{CAz}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{C=AzH}\\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{C=AzH}\end{matrix}.$$

Mais si l'on prend une combinaison renfermant 2AzH, l'équation est la suivante :

$$\underbrace{\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az=C}\begin{matrix}\diagup\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5\\ \diagdown\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5\end{matrix}}_{\text{Triphényl-guanidine.}} + \begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{CAz}\end{matrix} = \text{C}^6\text{H}^5.\text{Az=C}\begin{matrix}\diagup\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{C=AzH}\\ \diagdown\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{C=AzH}\end{matrix}.$$

La réaction de CAz.CAz sur l'acide amidobenzoïque a lieu à molécules égales.

La cyanimide et ses dérivés se comportent comme un

nitrile, et en réagissant sur les combinaisons amidées, ils donnent des dérivés de la guanidine. Ainsi

$$C^6H^5.AzH^2.HCl + CAz.AzH^2 = C\begin{matrix}=AzH \\ -AzH.C^6H^5.HCl. \\ -AzH^2\end{matrix}$$

Les dérivés diazo des acides amido-sulfoniques, en réagissant sur les phénols, les acides oxycarboniques ou les dérivés amidés forment des combinaisons azoïques (couleurs azoïques). Ainsi :

$$\begin{matrix}Az.C^6H^4.SO^2 \\ \| \\ Az\text{———}\end{matrix}\!\!>O + C^6H^5.OH = \begin{matrix}Az.C^6H^4.SO^2.OH \\ \| \\ Az.C^6H^4.OH\end{matrix}.$$

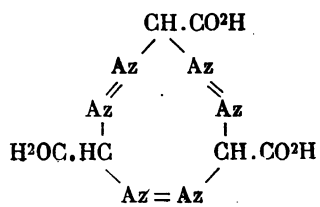
On opère en prenant la quantité théorique de la combinaison diazoïque préparée à l'avance, ou le produit brut de l'action du nitrite de sodium sur l'acide sulfanilique $C^6H^4.AzH^2.SO^3H$ que l'on verse dans la solution fortement alcaline du phénol ; le sel intermédiaire qui s'est formé peut être transformé, par l'acide acétique, en acide $OH.C^6H^4.Az=Az.C^6H^4.SO^2.OK$.

Avec les amines, il vaut mieux prendre leurs chlorhydrates.

On obtient aussi en même temps d'autres produits selon l'équation :

$$C^6H^4\!<\!\begin{matrix}SO^2 \\ Az=Az\end{matrix}\!>O + C^6H^5.AzH^2.HCl = C^6H^4\!<\!\begin{matrix}SO^2.OH \\ AzH^2\end{matrix} + \underbrace{C^6H^5Az=AzCl.}_{\text{Chlorure de diazobenzène.}}$$

L'action de l'ammoniaque, ou d'une solution concentrée de potasse à 100°, sur les éthers diazoacétiques offre un cas intéressant de condensation. Dans ces conditions, on obtient un sel (ou un amide) d'un poids moléculaire trois fois plus grand que l'acide diazoacétique $(CHAz^2.CO^2H)^3$, et dont la formule est sans doute :



Cet acide triazoïque se décompose par les acides avec formation de diamidogène, acides formique et carbonique :

$$(CHAz^2.CO^2H)^3 + 6H^2O = 3AzH^2.AzH^2 + 3CO^2 + 3HCO^2H.$$

Chauffé, il perd de l'eau de cristallisation, et ensuite de l'acide carbonique, et se transforme en un corps de la formule $C^3H^6Az^6$.

Les amines tertiaires se combinent à différents corps chlorés avec formation de dérivés d'ammonium :

$$\underbrace{(CH^3)^3Az}_{\text{Triméthyl-amine.}} + \underbrace{CH^2Cl.CH^2.OH}_{\text{Chlorhydrine de glycol.}} = \underbrace{(CH^3)^3(CH^2.CH^2.OH)AzCl.}_{\text{Chlorure de choline.}}$$

Si le dérivé chloré renferme plusieurs atomes de chlore, quelquefois il peut y avoir enlèvement d'un hydracide. Ainsi, par l'action de la trichlorhydrine de la glycérine sur la triéthyl-amine, on obtient l'ammonium :

$$(C^2H^5)^3(CHCl=CH.CH^2)AzCl.$$

L'enlèvement d'hydracide a lieu aussi quand l'halogène est fixé à un carbone qui a deux liaisons avec l'atome voisin, comme les propylènes bromés,

$$CH^3.CH=CHBr \qquad \text{et} \qquad CH^3.CBr=CH^2,$$

qui, avec la triéthylamine, donnent l'allylène $CH^3C{\equiv}CH$ et du bromhydrate de triéthylamine.

Les combinaisons halogénées des groupes d'alcool secondaires et tertiaires ne se combinent pas, mais se décomposent en hydrocarbures et hydracides (voir p. 77).

Les dérivés sulfurés de la formule R^2S se combinent avec les composés bromés et iodés (1).

$$(C^6H^5.CH^2)^2S + CH^3I = (C^6H^5.CH^2)^2(CH^3)SI.$$

---

(1) Pour l'atomicité du soufre, voir *Gazz. chim. ital.*, **18**, 62.

Le corps $(C^5H^{11})(C^2H^5)S$, chauffé avec l'iodure de méthyle, ne donne pas un composé renfermant trois groupes différents, mais bien $(CH^3)^3SI$, les groupes CH^3 déplaçant C^2H^5 et C^5H^{11}. Même résultat si l'on chauffe l'iodure de triéthylsulfine $(C^2H^5)^3SI$ et l'iodure de méthyle ; on obtient l'iodure de triméthyl-sulfine $(CH^3)^3SI$ (1).

---

§ II

CONDENSATION PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION OU PAR ENLÈVEMENT

I. — Formation des éthers et des corps analogues.

1. — Avec formation d'un acide minéral ou d'un sel.

C'est ainsi que se forme l'éther ordinaire quand on chauffe le bromure ou l'iodure d'éthyle avec de l'eau, ou l'alcool avec l'acide chlorhydrique à 240°. Dans le premier cas, l'alcool formé au commencement réagit ensuite sur la combinaison halogénée, et dans le second, c'est le chlorure d'éthyle qui se forme et réagit ensuite sur l'alcool. L'acide sulfurique sur l'alcool produit également de l'oxyde d'éthyle (moyen ordinaire de préparer l'éther).

Pour obtenir les oxydes mixtes (les alcools tertiaires de la série grasse n'en donnent pas), on a recours le plus souvent

---

(1) Un déplacement analogue par le groupe méthyle a lieu dans l'action de l'alcool méthylique sur l'éther azoteux (*Gazz. chim. ital.*, **12**, 435).

Dans quelques cas, au contraire, c'est le méthyle qui est chassé par un radical renfermant plus de carbone :

$$CO<^{O.CH^3}_{O.C^3H^7} + C^3H^7.OH = CO<^{O.C^3H^7}_{O.C^3H^7} + CH^3.OH.$$

De même le groupe éthyle est chassé par le groupe amyle dans les éthers siliciques :

$$Si(OC^2H^5)^4 + 2C^5H^{11}.OH = Si(OC^2H^5)^2(OC^5H^{11})^2 + 2C^2H^5.OH.$$

à l'action des dérivés halogénés sur les dérivés métalliques des alcools (alcoolates, phénates).

$$R.O.Na + R'Cl = R.O.R' + NaCl.$$

Dans une solution d'alcoolate de sodium dans l'alcool (par dissolution du sodium), on ajoute directement la quantité théorique du composé halogéné et on termine la réaction en chauffant ; ou bien on isole l'alcoolate en chassant l'alcool, et on fait réagir le dérivé halogéné. Les phénates, obtenus par évaporation d'une solution alcaline de phénol, sont traités par la combinaison halogénée ou par un sulfovinate.

Les éthers ordinaires ou mixtes peuvent se préparer également en chauffant, en tube scellé s'il est nécessaire, de la potasse, l'alcool et la combinaison halogénée (1).

Avec les alcools gras, on obtient souvent des hydrocarbures non saturés comme produits secondaires (voir p. 95).

Les combinaisons riches en hydroxyles donnent facilement plusieurs éthers, principalement les éthers neutres. L'hydroquinone, à l'ébullition, avec un excès de potasse et d'iodure de méthyle, donne l'éther diméthylique. La glycérine, avec l'iodure de propyle et la potasse, fournit $C^3H^5(OC^3H^7)^3$.

Pour substituer seulement une partie des hydroxyles, il faut prendre les quantités théoriques de potasse et de RI ou de sulfovinate.

De même les acides oxycarboxyliques, les oxyaldéhydes et les autres combinaisons renfermant le groupe OH, chauffés avec de la potasse et RI ou R.OH, se changent en éthers correspondants.

Les corps riches en halogènes réagissent sur plusieurs molécules d'alcoolates.

Ainsi, le bromure d'éthyle bromé $CH^3.CHBr^2$ se transforme

(1) Pour obtenir les éthers des phénols, on ajoute ensemble l'alcool et l'éther chlorhydrique correspondant.

en éther de dihydrate (acétal) et le chloroforme en éther de trihydrate (éther de l'acide orthoformique).

Si les atomes d'halogènes ne sont pas fixés sur un seul et même atome de carbone, mais sur des atomes voisins, il peut y avoir substitution partielle ou totale :

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl.OC^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5.ONa = \underbrace{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH(OC^2H^5)^2 \end{matrix}}_{\text{Acétal chloré.}} + NaCl.$$

Simultanément, il peut y avoir enlèvement d'un hydracide. La tribromhydrine de la glycérine, par l'action d'une solution de potasse caustique, donne l'éther de l'alcool propargylique.

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH^2.Br \end{matrix}}_{\text{Tribromhydrine.}} + 3KO.C^2H^5 = \underbrace{\begin{matrix} CH \\ \vdots\vdots \\ C \\ | \\ CH^2.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Éther propargylique.}} + 3KBr + 2C^2H^5.OH.$$

Aux méthodes énumérées plus haut, il faut ajouter la réaction entre un composé halogéné, RI particulièrement, et un oxyde métallique M^2O. Ordinairement, on emploie l'oxyde d'argent ; quelquefois, il peut y avoir enlèvement d'acide iodhydrique et remplacement de I par OH (voir p. 97).

Les éthers vrais s'obtiennent très facilement par l'action des chlorures d'acides, qui réagissent facilement sur les groupes OH (1). Les chlorures d'acides chlorés se comportent de même :

$$CH^3.CHCl.COCl + C^2H^5.OH = CH^3.CHCl.CO.OC^2H^5 + HCl.$$

Dans cette réaction, c'est le seul chlore de COCl qui réagit. Le chlorure de l'acide formique chloré (chlorure de car-

---

(1) Par les chlorures d'acides, on remplace l'hydrogène du groupe OH des oximes. Ainsi l'acétoxime $(CH^3)^2C=Az.OH$ avec le chlorure de benzoyle donne $(CH^3)^2C=Az.O.CO.C^6H^5$. Les aldoximes donnent facilement les acides dont ils

bonyle $COCl^2$) ne donne pas les mêmes réactions à cause de sa structure particulière : avec l'alcool refroidi il fournit les éthers de l'acide formique chloré, lesquels, par ébullition avec les alcools, se transforment en éthers carboniques :

$$CO<^{Cl}_{OC^2H^5} + C^2H^5.OH = CO<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + HCl.$$

Les chlorures d'acides diatomiques échangent d'un seul coup leurs deux atomes de chlore par OR.

Les composés qui renferment plusieurs groupes OH réagissent sur plusieurs molécules de chlorures d'acides (1). Dans la série grasse, l'acide chlorhydrique qui se dégage peut aussi entrer en réaction et transformer OH en Cl. La dextrose par le chlorure d'acétyle donne une acétochlorhydrine (2).

$$\underbrace{C^6H^7O(OH)^5}_{\text{Dextrose.}} \qquad \underbrace{C^6H^7O(O.C^2H^3O)^4Cl}_{\text{Acétochlorhydrine.}}.$$

Dans quelques cas, pour obtenir les éthers vrais on fait agir le chlorure d'acide sur l'alcoolate (3). Ainsi les véritables éthers de l'acide cyanique $Az{\equiv}C.OC^2H^5$ s'obtiennent par

---

proviennent, aussi obtient-on souvent à leur place les produits de décomposition

$$C^6H^5.CH{=}AzO.CO.CH^3 = C^6H^5.CAz + CH^3.CO.OH.$$

Dans les oximes, l'hydrogène de OH peut être remplacé par un radical alcoolique. Si, à une solution alcoolique de soude, on ajoute de la benzaldoxime et $CH^3.I$, on obtient le dérivé méthylique $C^6H^5.CH.Az.O.CH^3$.

(1) La réaction avec les chlorures d'acides, particulièrement $C^6H^5.COCl$, permet de constater la présence de OH. On décompose par la potasse titrée le produit de la réaction débarrassé de l'excès de chlorure de benzoyle ; on titre ensuite.

(2) Voir A. Colley, *Sur le sucre de raisin* (dissertation pour le grade de « magister de chimie »). Moscou, 1859. (En russe.)

(3) Les chlorures des acides sulfoniques $R.SO^2.Cl$ se comportent comme ceux des acides carboxyliques ; avec les alcools et alcoolates, on obtient les éthers correspondants. Quelquefois il suffit d'évaporer la solution alcoolique pour avoir l'éther. Mais, dans d'autres cas, il faut une ébullition prolongée ou la poudre de zinc, comme par exemple dans la réaction de $R.SO^2.Cl$ sur les phénols. On modère l'action des chlorures d'acides sulfurés, particulièrement $C^6H^5.SO^2.Cl$, en les dissolvant dans l'éther ou en mettant l'alcoolate dans un excès d'alcool.

l'action du chlorure de cyanogène CAzCl sur un alcoolate en solution dans un excès d'alcool.

Les éthers vrais se forment aussi par la réaction des sels des acides carboxylés (et de la même façon avec les thioacides) et leurs dérivés sur les composés halogénés (1). Ordinairement on fait réagir le composé chloré ou bromé sur le sel alcalin de l'acide, ou le dérivé iodé sur le sel d'argent (Wurtz, 1852).

Le sel argentique, humecté avec l'acide correspondant, est chauffé au réfrigérant ascendant avec RI. Une certaine quantité du produit échappe à la réaction ; on peut l'éviter quelquefois en prenant un excès de sel d'argent. Dans certains cas, il faut diluer dans l'éther pour modérer la réaction.

Les anhydrides des acides s'obtiennent difficilement par l'action des chlorures d'acides sur les acides. Ainsi la réaction :

$$C^6H^5.CO.Cl + C^6H^5.CO.OH = C^6H^5.CO.O.CO.C^6H^5 + HCl,$$

n'a lieu qu'en chauffant en tube scellé, et encore dans tous les cas on obtient seulement 50 0/0 de la quantité théorique.

Un bon moyen d'obtention des anhydrides est l'action de l'acide oxalique privé d'eau sur les chlorures d'acides ou l'action de ces derniers sur le sel de l'acide (2).

Au lieu de prendre le chlorure tout préparé, on peut faire agir directement l'oxychlorure de phosphore (1 mol.) sur le sel de l'acide (4 mol.). La réaction se passe en deux phases :

$$2CH^3.CO.OM + PCl^3O = PMO^3 + MCl + 2CH^3.CO.Cl,$$
$$2CH^3.CO.Cl + 2CH^3.CO.OM = 2MCl + 2CH^3.CO.O.CO.CH^3.$$

---

(1) De la même façon, on obtient les éthers des dihydrates, voir I. Tuttschew, *Sur les glycols en général et sur une nouvelle combinaison cumoldibenzoïque* (dissertation pour le titre de « magister de chimie »). Saint-Pétersbourg, 1858. (En russe.)

(2) Avec les chlorures des acides polyatomiques, il peut y avoir une réaction secondaire par suite d'un enlèvement d'eau.

Les anhydrides d'acides s'obtiennent également par l'action du chlorure d'acide sur l'azotate de plomb ou d'argent, et aussi par l'oxychlorure de carbone $COCl^2$ sur le sel de sodium de l'acide :

$$\underbrace{2C^2H^3O.ONa}_{\text{Acétate de sodium.}} + \underbrace{COCl^2}_{\text{Oxychlorure de carbone.}} = \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{Anhydride acétique.}} + 2NaCl + CO^2.$$

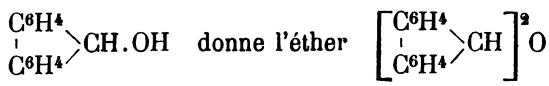
---

2 — Formation des éthers, etc., avec dégagement d'eau.

La formation directe des éthers ordinaires ou mixtes (oxydes de radicaux alcooliques), avec élimination d'eau, a lieu difficilement et toujours incomplètement.

Avec l'alcool éthylique on obtient l'éther en chauffant énergiquement avec un sulfate ou un chlorure quelconque : il se peut dans ce cas que la formation de l'éther ait lieu par l'acide prenant naissance dans la décomposition du sel.

Le benzhydrol $(C^6H^5)^2CH.OH$ se transforme facilement en éther correspondant $[(C^6H^5)^2CH]^2O$; l'alcool fluorénique,



par simple fusion ; l'alcool cuminique $C^6H^4(C^3H^7)CH^2.OH$ renfermant des traces de matières inorganiques, une ou deux gouttes d'acide sulfurique, par exemple, se décompose par la distillation en éther $[C^6H^4(C^3H^7)CH^2]^2O$ et en eau. (Pour les éthers des dihydrates, voir p. 149.)

Les moyens employés dans la série grasse ne réussissent pas toujours avec les phénols ; il faut employer les déshydratants : ainsi le phénol chauffé avec le chlorure de zinc donne une petite quantité de l'éther $(C^6H^5)^2O$. La résorcine, à 180°, avec l'acide chlorhydrique fumant, fournit l'éther résorcinique $[C^6H^4.OH]^2O$.

Les anhydrides d'acides carboxyliques monoatomiques s'obtiennent difficilement, même par l'action de puissants déshydratants. L'acide acétique cristallisable avec l'anhydride phosphorique fournit une faible quantité d'anhydride acétique ; il faut pour le préparer employer l'isonitrile (voir p. 123).

La formation des véritables éthers à l'aide des alcools et des acides va beaucoup mieux, mais la réaction :

$$R.CO.OH + R'.OH = R.CO.OR' + H^2O$$

n'est jamais totale; sitôt qu'il y a égalité entre la décomposition de l'éther acide et l'eau d'une part et la formation de l'éther d'autre part, la réaction s'arrête (Berthelot et Péan de Saint-Gilles). L'équilibre dépend de la nature de l'alcool et de l'éther (Menchoutkine). Il faut prendre un excès d'une des substances réagissantes et enlever l'eau qui se forme en même temps que l'éther. Généralement on fait passer dans le mélange d'alcool et d'acide un courant d'acide chlorhydrique sec et on chauffe de temps à autre.

Les éthers des phénols se forment par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un mélange du phénol et de l'acide, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Avec les alcools polyatomiques, suivant les cas, on peut remplacer un ou plusieurs hydrogènes des groupes OH.

Les anhydrides d'acides réagissent plus facilement sur les alcools, même sans chauffer et en l'absence de déshydratants; dans la généralité des cas, la réaction est totale. Ils s'emploient dans la préparation des éthers, pour remplacer les chlorures d'acides quand ceux-ci réagissent difficilement ou donnent des produits secondaires (voir p. 145). Pour l'anhydride acétique, on augmente son action en lui ajoutant de l'acétate de sodium desséché.

Les acétals (éthers de dihydrates) s'obtiennent en chauffant les aldéhydes avec les alcools :

$$CH^3.CHO + 2C^2H^5.OH = CH^3.CH(OC^2H^5)^2 + H^2O.$$

La réaction a lieu à 100°, si à un mélange d'aldéhyde (1 p.), d'alcool (3 p.), on ajoute de l'acide acétique cristallisable (1/2 p.); comme produit secondaire, il se forme de l'éther acétique dont on se débarrasse en chauffant en vase clos avec de la potasse caustique; l'acétal formé est déplacé par le chlorure de calcium.

On obtient un meilleur rendement en acétal si l'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré ininflammable dans un mélange, refroidi à 21°, d'alcool et d'aldéhyde.

Les alcools polyatomiques se comportent avec les aldéhydes comme les alcools monoatomiques.

Généralement les acétals s'obtiennent par l'oxydation des alcools correspondants (1).

---

3. — Formation des éthers, etc., avec dégagement d'ammoniaque et d'azote.

Les amides de quelques acides peuvent être transformés en éthers avec dégagement d'ammoniaque par l'action des alcools en présence des acides. Ainsi :

$$AzH^2.CHO + C^2H^5.OH + HCl = CHO.OC^2H^5 + AzH^4Cl.$$

En faisant bouillir l'urée avec une grande quantité d'alcool propylique, on a :

$$CO<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix} + C^3H^7.OH = CO<\begin{matrix}OC^3H^7\\AzH^2\end{matrix} + AzH^3.$$

Pour la formation des ortho-éthers (éther orthoformique) par la réaction des éthers imidés sur les alcools, se reporter à la page 138.

---

(1) Par l'oxydation d'un mélange d'alcools méthylique et éthylique, on obtient non pas un acétal mixte $CH^3.CH(OCH^3)(OC^2H^5)$, mais un mélange d'acétals méthylique et éthylique.

Les composés diazoïques se transforment en éthers dans certains cas. Ainsi, en décomposant par l'acide acétique les dérivés diazoïques des hydrocarbures aromatiques, on obtient les éthers acétiques des phénols (voir p. 40) :

$$C^6H^4<^{CH^3}_{Az=Az.SO^4H} + CH^3.CO.OH = C^6H^4<^{CH^3}_{O.CO.CH^3} + Az^2 + SO^4H^2.$$

Les éthers de l'acide diazo-acétique par l'ébullition avec l'alcool donnent les éthers de l'acide éthyl-glycolique :

$$\begin{matrix} CH<^{Az}_{Az} \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5.OH = \begin{matrix} CH^2(OC^2H^5) \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + Az^2.$$

II. — Formation des combinaisons renfermant du soufre.

(Complication de la molécule par l'intermédiaire du soufre.)

Les combinaisons sulfurées peuvent être obtenues par l'action des combinaisons chlorées (ou les sels sulfoniques) avec les mercaptides correspondants RSH (1) :

$$Cl^4 + 4C^2H^5.SNa = C(SC^2H^5)^4 + 4NaCl.$$

Les combinaisons sulfurées qui renferment deux mêmes groupes R s'obtiennent directement par l'action des combinaisons chlorées sur le sulfure de potassium K^2S.

Les dérivés halogénés tertiaires comme, par exemple, l'iodure d'isobutyle tertiaire $(CH^3)^3C.I$ ne forment pas de combinaisons sulfurées avec le sulfure de potassium, car ordinairement il y a décomposition de la combinaison chlorée. Dans les dérivés halogénés aromatiques, il n'y a que ceux qui remplacent l'halogène par HS qui réagissent sur le sulfure de potassium (voir p. 84).

---

(1) Les chlorures d'acides réagissent avec les mercaptans eux-mêmes. Ainsi $C^2H^5.SH$, chauffé avec le chlorure d'acétyle $CH^3.COCl$, dégage de l'acide chlorhydrique et donne l'éther de l'acide thioacétique $CH^3.CO.S.C^2H^5$.

Les composés sulfurés qui dérivent des dihydrates se forment par la condensation des aldéhydes et des cétones avec les mercaptans et l'acide thio-glycolique. En faisant passer de l'acide chlorhydrique dans un mélange de mercaptan et de cétone on obtient le céto-éthyl-mercaptol (1).

$$(CH^3)^2CO + 2C^2H^5.SH = (CH^3)^2C<\begin{matrix}S.C^2H^5\\S.C^2H^5\end{matrix} + H^2O.$$

Les combinaisons qui renferment S^2 se forment par l'action des composés halogènes sur M^2S^2 et par l'enlèvement à l'aide des oxydants (oxygène gazeux, perchlorure de fer, acides chromique et azotique, eau oxygénée) de l'hydrogène des mercaptans et des thioacides :

$C^6H^5.SH$ se transforme en $\begin{matrix}C^6H^5.S\\C^6H^5.S\end{matrix}$.

La préparation des combinaisons renfermant S^2 par l'action de l'acide sulfurique sur les mercaptans s'opère d'après l'équation :

$$2C^2H^5.SH + H^2SO^4 = (C^2H^5)^2S^2 + SO^2 + 2H^2O$$

Par l'action de l'iode sur $C^6H^5.SNa$ on a le disulfure de phényle $(C^6H^5)^2S^2$.

Les sulfones $R.SO^2.R$ se forment en chauffant un acide sulfonique aromatique avec un carbure aromatique, en présence d'un déshydratant comme l'anhydride phosphorique, elles s'obtiennent aussi par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'hydrocarbure et par l'action des sulfochlorures sur les carbures aromatiques, sous l'influence du chlorure d'aluminium. Ainsi :

$$C^6H^5.SO^2Cl + C^6H^6 = SO^2<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} + HCl.$$

Les sulfones s'obtiennent également par l'action des combinaisons halogénées sur les sels des acides sulfinés :

$$C^2H^5.SO^2.Na + C^2H^5Br = SO^2<\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + NaBr.$$

(1) En l'oxydant par le permanganate $KMnO^4$, on obtient une disulfone $CH^3)^2C(SO^2.C^2H^5)^2$ appelé sulfonal et qui agit sur l'organisme comme le chloral.

Pour l'obtention des sulfones par l'oxydation des composés sulfurés, voir p. 116.

III. — Formation des combinaisons renfermant de l'azote.

(Complication de la molécule par l'intermédiaire de l'azote.)

A. — *Dérivés de l'ammoniaque.*

1. — Dérivés se formant avec dégagement d'hydracides ou d'autres acides ou sels.

Les amines réagissent sur les combinaisons halogénées comme le fait l'ammoniaque (voir p. 76) et se transforment en amines secondaires, et en amines tertiaires avec un excès de combinaison halogénée.

Les iodures secondaires, par leur action sur les amines, en même temps que des amines secondaires, donnent aussi des hydrocarbures. Ainsi, l'iodure d'isopropyle $(CH^3)^2CHI$ sur l'isopropyle-amine $(CH^3)^2CH.AzH^2$ se transforme en $[(CH^3)^2CH]^2AzH$ et propylène $CH^3.CH=CH^2$.

Pour séparer les corps formés, on traite par l'acide nitreux (voir p. 66), et de la nitrosamine formée, on retire l'amine secondaire (voir p. 39).

Les acides amidés réagissent avec les combinaisons chlorées, et suivant les conditions de la réaction il y a substitution d'un ou deux atomes d'hydrogène dans le groupe AzH^2. En chauffant une molécule d'acide *p.*-amidobenzoïque $C^6H^4.AzH^2.CO^2H$ avec une solution (3 mol.) de soude dans l'alcool et 2 molécules d'iodure de méthyle, on obtient :

$$C^6H^4\begin{cases}Az(CH^3)^2 & (1)\\ CO^2H & (4)\end{cases}$$

(Acide *p.*-amidobenzoïque diméthylé.)

Les amines avec le chlorure de cyanogène se transforment

en cyanamides substituées. Dans une solution éthérée de l'amine, on fait passer le chlorure de cyanogène CAzCl :

$$CAzCl + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5.AzH.CAz + HCl$$

Avec un excès d'amine il se forme une guanidine substituée (voir p. 140).

Les chlorures d'acides réagissent énergiquement sur les combinaisons amidées, ainsi que les sulfochlorures RSO^2Cl.

$$CH^3.SO^2Cl + 2C^6H^5.AzH^2 = CH^3.SO^2.AzH.C^6H^5 + C^6H^5.AzH^2.HCl$$

Les amides substitués formés (p. ex. les anilides) ne présentent pas de caractère basique.

Sur la façon dont se comporte les chlorures d'acides avec les *o.*-diamines, voir p. 102.

Le chlorure de carbonyle $COCl^2$ avec les amines secondaires se comporte comme les autres chlorures d'acides; il y a substitution de H par COCl et formation de chlorures particuliers, dérivés de l'urée, qui, à leur tour, chauffés avec l'amine, donnent des dérivés de substitution de l'urée. Ainsi :

$$(C^6H^5)^2AzH + COCl^2 = (C^6H^5)^2Az.COCl + HCl.$$

$$(C^6H^5)^2Az.COCl + (C^6H^5)^2AzH = CO<\begin{matrix}Az(C^6H^5)^2\\Az(C^6H^5)^2\end{matrix} + HCl.$$

Les amines primaires de la série aromatique donnent des urées bisubstituées qui, à leur tour, chauffées longtemps avec l'oxychlorure de carbone, fournissent les éthers isocyaniques :

$$CO<\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH.C^6H^5\end{matrix} + COCl^2 = 2C^6H^5.AzCO + 2HCl.$$

On obtient de même directement la phénylcarbimide $C^6H^5.AzCO$ en faisant passer l'oxychlorure de carbone sur le chlorhydrate de l'amine fondu :

$$C^6H^5.AzH^2.HCl + COCl^2 = 2C^6H^5.AzCO + 3HCl.$$

Dans la série grasse les éthers isocyaniques s'obtiennent par la distillation de RI ou R.HSO⁴ avec les cyanates.

---

2. — Dérivés de l'ammoniaque se formant avec dégagement d'eau.

Les amines aromatiques primaires deviennent secondaires et les secondaires deviennent tertiaires quand on les chauffe avec les alcools de la série grasse. Ainsi :

$$\underbrace{C^6H^5.AzH^2}_{\text{Aniline.}} + CH^3.OH = \underbrace{C^6H^5.AzH.CH^3}_{\substack{\text{Aniline} \\ \text{monométhylée.}}} + H^2O.$$

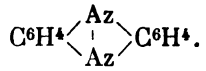
Les alcools supérieurs de la série grasse, par les déshydratants, donnent des dérivés de substitution du groupe R à l'hydrogène du noyau benzénique.

Les phénols réagissent avec les amines quand on les chauffe à 250-300° avec le chlorure de zinc ou de calcium.

Les diphénols réagissent plus facilement. Par exemple la résorcine ou l'hydroquinone sur l'aniline réagissent à 300° sans déshydratants :

$$C^6H^4(OH)^2 + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^4(OH)AzH.C^6H^5 + H^2O.$$

Avec les *o.*-diamines, la pyrocatéchine donne les phénazines. Par exemple la pyrocatéchine chauffée longtemps avec l'*o.*-phénylène-diamine donne la phénazine, identique avec l'azophénylène $C^{12}H^8Az^2$ de Rasenack et Claus :



Il y a donc enlèvement de H^2 en même temps qu'enlèvement d'eau.

Les α-oxynitriles réagissent facilement avec les composés amidés (voir p. 80).

Si l'on chauffe avec une solution alcoolique d'ammoniaque,

à 60-70°, le cyanhydrate d'aldéhyde méthyl-salicylique, on obtient d'abord le nitrile d'un acide amidé qui réagit ensuite sur le cyanhydrate non entré en réaction comme l'indique la formule

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH<\begin{matrix}CAz\\OH\end{matrix}\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH<\begin{matrix}CAz\\AzH^2\end{matrix}\end{cases} = H^2O + AzH\left[CH\begin{cases}CAz\\C^6H^4.OCH^3\end{cases}\right]^2.$$

Les acides carboxyliques réagissent facilement avec les amines en formant d'abord des sels qui par perte d'eau donnent des amines substituées.

Si l'on distille une solution aqueuse de méthylamine et d'acide formique, on obtient la méthylformiamide :

$$HCO.OH + CH^3.AzH^2 = HCO.AzH.CH^3 + H^2O.$$

La benzyl-acétamide s'obtient en chauffant la benzylamine et l'acide acétique cristallisable ; l'acétanilide s'obtient par un procédé analogue (1) (voir p. 160).

En chauffant molécules égales d'acide et d'amine la réaction n'est pas totale, car l'eau formée décompose à son tour les dérivés de substitution de l'amine (voir p. 101 et 132) ; aussi pour augmenter le rendement faut-il prendre un excès d'acide.

Dans certains cas on facilite la réaction en chauffant en tubes scellés ou en prenant des déshydratants. Par exemple pour préparer l'anilide chloracétique on traite le chloracétate d'aniline par l'anhydride phosphorique :

$$C^6H^5.AzH^2.HO.CO.CH^2Cl - H^2O = C^6H^5.AzH.CO.CH^2Cl$$

car, sans cet agent, il pourrait se former du phénylglyco-

---

(1) Les dérivés de substitution des amides peuvent s'obtenir par l'action des amines sur les éthers avec dégagement d'alcool. Les dérivés de substitution aromatique des amides (anilides) se forment dans quelques cas par l'action du phénol sur l'amide

$$\beta\text{-}C^{10}H^7.OH + CH^3.CO.AzH^2 = CH^3.CO.AzH.C^{10}H^7 + H^2O$$

cole; $CH^2(AzH.C^6H^5)CO.OH$ avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Les combinaisons diamidées réagissent ou bien avec une, ou bien avec deux molécules d'acide.

Pour la façon dont les *o.*-diamines se comportent avec les acides, voir p. 102.

Les acides bibasiques forment deux séries de dérivés, suivant le nombre de molécules qui entrent en réaction. En chauffant l'aniline avec un excès d'acide oxalique on arrive aux dérivés de l'oxamide :

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2C^6H^5.AzH^2 = \underbrace{\begin{matrix} CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CO.AzH.C^6H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxamide diphénylée.}} + 2H^2O.$$

Avec molécules égales, on a un dérivé de l'acide oxamique :

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + C^6H^5.AzH^2 = \underbrace{\begin{matrix} CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}_{\text{Ac. oxamique phénylé.}} + H^2O.$$

Quelques dérivés de substitution des acides amidés se décomposent à la température où ils se forment, en eau et dérivés substitués d'un imide (voir p. 102). Ainsi :

$$\begin{matrix} CH^2.CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CH^2.CO.OH \end{matrix} - H^2O = \begin{matrix} CH^2.CO \\ | \\ CH^2.CO \end{matrix}\!\!>\!Az.C^6H^5.$$

Les anhydrides d'acides se comportent avec les amines comme les acides. On les emploie lorsque le groupe AzH^2 se substitue difficilement au radical acide ou lorsque l'on veut éviter de chauffer longtemps, ce qui est nécessaire quand on se sert de l'acide.

La réaction avec les anhydrides peut être modérée par l'emploi d'un solvant quelconque, ou activée au moyen d'un déshydratant comme l'acétate de sodium fondu.

Avec les amidophénols, le groupe acide des anhydrides ne se porte pas seulement sur AzH^2, mais aussi sur OH (voir p. 148). Pour l'*o.*-amidophénol, voir p. 103.

Les aldéhydes réagissent avec une ou deux molécules de combinaisons amidées avec dégagement d'eau et formation d'un lien simple ou double entre le carbone et l'azote (1). Ainsi l'aldéhyde benzoïque se condense avec l'aniline suivant l'équation :

$$C^6H^5.CHO + AzH^2.C^6H^5 = C^6H^5.CH=Az.C^6H^5 + H^2O.$$

L'aldéhyde ordinaire avec l'acide *m.*-amidobenzoïque se comporte de même avec formation de :

$$CH^3.CH=\overset{3}{A}z.C^6H^4.\overset{1}{C}O^2H.$$

Il peut se former d'abord un produit d'addition $R.CH(OH)AzH.R'$ (voir p. 136) qui se décompose ensuite avec perte d'eau.

L'aldéhyde ordinaire réagit avec deux molécules d'amines primaire ou secondaire (2). En mélangeant une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'aniline on a la réaction :

$$CH^3.CHO + 2C^6H^5.AzH^2 = CH^3.CH(AzH.C^6H^5)^2 + H^2O.$$

Les aldéhydes aromatiques se condensent avec les *o.*-diamines avec dégagement de $2H^2O$ (2 mol. aldéhyde et 1 mol. *o.*-diamine). La combinaison formée n'est pas une simple substitution de l'hydrogène de l'ammoniaque par 2R''. Ce composé appelé *aldéhydine* est un dérivé des amidines

---

(1) Pour l'action des aldéhydes sur les amines aromatiques avec des hydratants, voir p. 181.

(2) La formation des combinaisons comme l'acroléine-ammoniaque et l'hydrobenzamide peut s'expliquer en admettant qu'elle est le résultat d'une condensation entre l'aldéhyde (ou dihydrate) et les produits de fixation de l'ammoniaque :

$$2C^6H^5.CH<\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix} + C^6H^5.CHO = \begin{matrix}C^6H^5.CH=Az\\C^6H^5.CH=Az\end{matrix}>CH.C^6H^5 + 3H^2O.$$

(voir p. 139). Ainsi par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'*o*.-phénylènediamine on obtient la benzaldéhydine :

$$C^6H^4\begin{cases}Az-CH^2.C^6H^5\\ \diagdown\\ Az=C.C^6H^5\end{cases}.$$

Il y a dans cette réaction en même temps réduction et oxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Le glyoxal et les autres combinaisons renfermant deux groupes CO dans la position *ortho* (benzile, phénanthrènequinone, etc.) se combinent avec les *o*.-diamines pour donner les *quinoxalines* (1)

$$\begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix} + \begin{matrix}H^2Az\\ \diagdown\\ H^2Az\end{matrix}\!\!>C^6H^4 = \underbrace{\begin{matrix}CH=Az\\ |\\ CH=Az\end{matrix}\!\!>C^6H^4}_{\text{Quinoxaline.}} + 2H^2O.$$

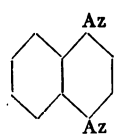
Les corps qui renferment le groupe CO réagissent comme les aldéhydes (2) sur les combinaisons qui renferment AzH^2. Les anilides chauffés avec les amines et le trichlorure de phosphore donnent des dérivés de substitution des amidines :

$$CH^3.CO.AzH.C^6H^5 + C^6H^5.AzH^2 = CH^3.C\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\ \diagdown\\ Az.C^6H^5\end{matrix} + H^2O.$$

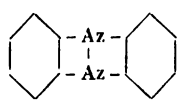
Comme l'anilide se prépare par l'action de l'acide sur l'a-

---

(1) Hinsberg réserve le nom de *quinoxalines* aux composés qui contiennent le noyau à l'extrémité d'une chaîne de noyaux hexagonaux, et donne celui d'*azines* à ceux qui renferment ce même noyau au milieu d'autres noyaux.



Quinoxaline.



Azine (diphénazine).

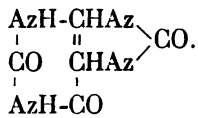
(2) Pour la condensation des amines avec les hydrates de carbone, voir W. Sorokine, Action du glucose sur l'aniline et la toluidine. Kazan, 1887. (En russe.)

mine, on peut, pour obtenir les dérivés de substitution des amidines, chauffer ensemble l'amine avec l'acide et le trichlorure de phosphore.

L'urée se condense (avec dégagement d'eau) avec différents composés. En la chauffant avec l'acide isodialurique (obtenu par la transformation du produit de condensation de l'éther acétylacétique avec l'urée) et l'acide sulfurique concentré on obtient l'acide urique (1) :

$$C^4H^4Az^2O^4 + COAz^2H^4 = C^5H^4Az^4O^3 + 2H^2O.$$

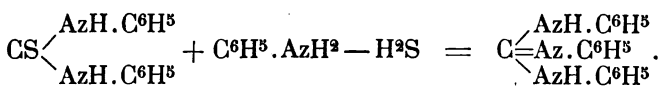
La formation de l'acide urique dans ces conditions vient à l'appui d'une des formules de constitution de cet acide :



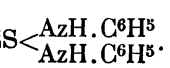
---

3. — Dérivés de l'ammoniaque avec dégagement de H^2S.

Les corps renfermant le groupe CS réagissent avec les amines comme ceux qui contiennent CO. Ainsi la diphénylthio-urée en solution alcoolique se condense avec l'aniline sous l'influence d'un oxyde métallique pour fournir la triphénylguanidine :



Le sulfure de carbone avec les amines aromatiques donne les dérivés de substitution des thio-urées, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Ainsi l'aniline chauffée au réfrigérant ascendant avec le sulfure de carbone et l'alcool donne



(1) *Ann.*, **251**, 235.

Pour l'action du sulfure de carbone sur les amines grasses, voir page 106.

---

4. — Dérivés de l'ammoniaque se formant avec dégagement de AzH^3.

Souvent les amines primaires chauffées se transforment en secondaires :

$$R.AzH^2 + R.AzH^2 = R^2.AzH + AzH^3.$$

On facilite la réaction en ajoutant une substance capable d'absorber l'ammoniaque comme le chlorure de calcium, ou de zinc ou les acides.

La dianthramine se forme facilement en chauffant l'anthramine $C^{14}H^9.AzH^2$ avec l'acide acétique cristallisable, à l'ébullition ; comme produit secondaire il se forme l'acétoanthramine

$$C^{14}H^9.AzH.CO.CH^3.$$

Le meilleur moyen d'obtenir certaines amines secondaires consiste à chauffer l'amine avec son chlorhydrate :

$$C^6H^5.AzH^2 + C^6H^5.AzH^2.HCl = (C^6H^5)^2AzH + AzH^4Cl.$$

On peut obtenir ainsi les amines secondaires à radicaux différents, et aussi les amides secondaires.

La réaction entre une amine et une amide a lieu facilement. Si l'on chauffe l'acétamide avec l'aniline jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, on obtient la quantité théorique de l'acétanilide.

L'urée se comporte de même. Chauffée avec l'aniline ou son chlorhydrate, elle donne la phénylurée :

$$CO<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix} + C^6H^5.AzH^2 = CO<\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH^2\end{matrix} + AzH^3;$$

fondue en excès avec l'acide *m.*-amidobenzoïque (1.3) elle fournit l'acide uramidobenzoïque (1.3)

$$CO<\begin{matrix}AzH^2\\AzH.C^6H^4.CO^2H.\end{matrix}$$

Avec un excès d'amine, l'urée fournit les urées disubstituées. Dans quelques cas, les groupes AzH des amidines réagissent avec les amines; par exemple :

$$CH^3.C\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown AzH.C^6H^5\end{matrix} + C^6H^5.AzH^2.HCl = CH^3.C\begin{matrix}\diagup Az.C^6H^5 \\ \diagdown AzH.C^6H^5\end{matrix} + AzH^4Cl.$$

B. — *Dérivés des diamines* $(AzH^2)^2$ *et des diimides* $(AzH)^2$.

1. — Hydrazines substituées.

Les dérivés de substitution de l'hydrazine (symétrique) s'obtiennent avec la phényl-hydrazine et les combinaisons bromées, les chlorures d'acides, les anhydrides et amides d'acides.

La phénylhydrazine se condense avec les aldéhydes et les cétones avec dégagement d'eau; c'est une réaction caractéristique de ces corps. Avec l'aldéhyde benzoïque, par exemple, elle donne $C^6H^5.CH{=}Az.AzH.C^6H^5$ (1).

Les aldéhydes et les cétones non saturées donnent des dérivés hydraziniques qui par distillation perdent H^2 et se transforment en dérivés du pyrazol. Ainsi le produit de la réaction de l'acroléine avec la phénylhydrazine donne le phénylpyrazol (voir p. 44).

$$\begin{matrix}Az{=}CH.CH{=}CH^2 \\ | \\ AzH.C^6H^5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}Az{=}CH.CH{=}CH \\ \diagdown\ \ \diagup \\ Az \\ | \\ C^6H^5.\end{matrix}$$

(1) Le glucose, comme les aldéhydes, réagit à froid avec une molécule de phénylhydrazine et dégagement d'eau. En le chauffant avec de la phénylhydrazine, ce sont deux molécules qui entrent en réaction, et il se forme un précipité jaune. La réaction se représente par la formule :

$$C^6H^{12}O^6 + 2Az^2H^3.C^6H^5 = C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2 + 2H^2O + H^2$$

Il est très intéressant de constater que, par une combinaison analogue, la dextrose puisse être transformée en lévulose. Effectivement (voir p. 48), en réduisant le dérivé hydrazinique, on obtient l'isoglucosamine $C^6H^{11}(AzH^2)O^5$, et en traitant par l'acide azoteux on la transforme totalement en lévulose.

Parmi les dérivés du pyrazol se trouve l'antipyrine (employée comme fébrifuge et analgésique) qui s'obtient par la condensation de l'éther acétylacétique et de la méthylphénylhydrazine symétrique, avec dégagement d'eau et d'alcool $C^2H^5.OH$.

Pour les dérivés de la phénylhydrazine, voir page 164.

---

2. — Combinaisons diazo-amidées.

En mélangeant les solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de diazo (v. p. 40) et d'un dérivé amidé, il se forme un composé diazo-amidé :

$$\begin{matrix}Az.C^6H^5\\ \|\\ Az.OAzO^2\end{matrix} + 2C^6H^5.AzH^2 = \begin{matrix}Az.C^6H^5\\ \|\\ Az.AzH.C^6H^5\end{matrix} + C^6H^5.AzH^2.HAzO^3.$$

Si le sel de diazo et l'amine primaire renferment des radicaux différents, il se forme des diazo-amidés qui sont identiques selon que l'on fait réagir $R.Az{=}AzCl$ sur $R'.AzH^2$ ou $R'.Az{=}AzCl$ sur $R.AzH^2$. Mais dans le cas d'amines secondaires, dans les mêmes conditions, on a deux isomères différents. Ainsi, par l'action du chlorure de diazobenzène $C^6H^5.Az{=}Az.Cl$ sur la toluidine mono-éthylée $C^6H^4(CH^3)AzH.C^2H^5$, on a un corps dont les propriétés et les produits de décomposition ne sont pas les mêmes que ceux du corps formé par l'action du chlorure de diazotoluène $C^6H^4.CH^3.Az{=}Az.Cl$ sur l'aniline éthylée $C^6H^5.AzH.C^2H^5$.

La formation des dérivés diazo-amidés par l'action de l'acide nitreux sur les composés amidés et leurs sels doit être envisagée comme le résultat de deux réactions successives : formation d'un dérivé diazoïque comme $C^6H^5.Az{=}Az.OH$ ou son sel, et action sur l'amine avec dégagement d'eau.

Ainsi, les combinaisons diazo-amidées s'obtiennent avec les chlorures des combinaisons diazoïques par l'action de $MAzO^2$ sur $R.AzH^2.HCl$, en solution neutre; mais en solution alcaline, il se forme seulement le composé diazo-amidé. Par exemple :

$$2C^6H^5.AzH^2.HCl + NaAzO^2 + NaOH = \begin{matrix}Az.C^6H^5\\ \|\\ Az.AzH.C^6H^5\end{matrix} + 2NaCl + 3H^2O.$$

Les combinaisons diazo-amidées s'obtiennent aussi par l'action de Az^2O^3 sur une solution alcoolique froide de l'amine; le diazo-amidé étant peu soluble se sépare immédiatement (voir p. 40).

On peut aussi traiter l'amine en solution éthérée par un éther nitreux quelconque.

Il faut tenir compte, dans la préparation des diazo-amidés, de la facilité avec laquelle ils s'isomérisent en amido-azoïques.

---

3. — Dérivés azoïques.

Dans certains cas, dans la réaction des sels de diazo sur les combinaisons amidées, au lieu des dérivés diazo-amidés, on obtient directement à leur place leurs isomères, les dérivés amido-azoïques (1).

Si à de l'azotate de diazobenzène $C^6H^5.Az{=}AzO.AzO^2$ (action de l'acide nitreux sur le nitrate d'aniline $C^6H^5.AzH^2.HAzO^3$) on ajoute de la *m.*-phénylènediamine $_{(1.3)}$ $C^6H^4(AzH^2)^2$, on obtient de l'azotate de chrysoïdine :

$$\begin{matrix} Az.C^6H^5 \\ \| \\ Az.C^6H^3(AzH^2)^2 \end{matrix}$$

Il n'est pas nécessaire, pour préparer de nouvelles combinaisons, de séparer le sel de diazo; on peut les obtenir par l'action de l'acide azoteux sur le mélange des amines. Ainsi, si l'on verse peu à peu en refroidissant une solution alcaline de nitrite de sodium dans un mélange de chlorhydrate d'aniline et de diméthylaniline, on obtient :

$$C^6H^5.\overset{1}{A}z{=}Az.C^6H^4.\overset{4}{A}z(CH^3)^2.$$

De la même manière, par l'action de l'acide azoteux sur la *m.*-phénylènediamine, on obtient le triamido-azobenzène.

$$AzH^2.C^6H^4.Az{=}Az.C^6H^3(AzH^2)^2.$$

---

(1) Pour la formation des dérivés azoïques par fixation directe, voir p. 140.

Il est probable qu'il se forme d'abord $AzH^2.C^6H^4.Az=Az.OH$, qui réagit ensuite sur une autre molécule $C^6H^4(AzH^2)^2$.

Les sels des combinaisons diazoïques réagissent facilement sur les phénols et leurs dérivés :

$$C^6H^5.Az=Az.O.AzO^2 + C^6H^5.OH = C^6H^5.\overset{(1)}{A}z=Az.C^6H^4.\overset{(4)}{O}H + AzO^2.OH.$$

Pour préparer l'oxy-azobenzol, à une solution de 30 grammes d'azotite de potassium dans 4 litres d'eau on ajoute 20 grammes de phénol dissous dans 2 litres d'eau. En agitant, il se forme d'abord un précipité jaune qui devient rouge. Après un repos de vingt-quatre heures, le précipité est dissous dans l'ammoniaque pour séparer les résines. On précipite par un acide et l'on fait cristalliser dans l'alcool étendu et bouillant.

Dans la réaction des sels de diazo sur les phénols et les composés amidés, le groupe Az=Az se place particulièrement en *para* par rapport à OH ou AzH^2 et en *ortho* quand la place para n'est pas libre.

Les sels des combinaisons diazoïques se condensent aussi avec les dérivés métalliques, particulièrement des dérivés nitrés de la série grasse et des éthers, des acides cétoniques, par exemple, l'éther acétylacétique : mais, par ce moyen, on obtient, non pas des dérivés azoïques, mais des dérivés de la phénylhydrazine. Ainsi, avec de l'éther acétylacétique, on obtient l'éther d'un acide assez stable : $C^6H^5.Az=\overset{H}{\underset{|}{A}}z=\overset{CO.CH^3}{\underset{|}{C}}.CO^2H$, se décomposant seulement, à 180°, en acide carbonique et $CH^3.CO.CH=Az.AzH.C^6H^5$.

Les combinaisons azoïques s'obtiennent la plupart du temps par l'oxydation des dérivés amidés aromatiques, par l'enlèvement de 4H à 2 molécules d'amine. Ainsi, l'aniline, oxydée par le permanganate, donne de l'azobenzène.

$$\begin{matrix} C^6H^5.Az\,\boxed{H^2} \\ C^6H^5.Az\,\boxed{H^2} \end{matrix} - 2H^2 = \begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az \end{matrix}.$$

On peut aussi employer d'autres oxydants : le prussiate

rouge en solution alcaline, l'acide chromique en solution acétique, l'eau oxygénée (1) ; ou encore faire passer les vapeurs de l'amine sur de l'oxyde de plomb chauffé.

L'oxydation des hydrazines bisubstituées doit se faire en les agitant en solution aqueuse ou alcoolique avec l'oxyde de mercure ou d'argent Hg^2O ou Ag^2O, qui se réduisent peu à peu, ou en employant le perchlorure de fer; on sait que les hydrazines bisubstituées sont facilement décomposables :

$$2\left[\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!Az.AzH^2\right] + O^2 = \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!Az.Az{=}Az.Az\!<\!\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} + H^2O.$$

---

4. — Composés azoxy.

Les composés nitrés aromatiques, par des réducteurs alcalins, se transforment en composés azoxy par enlèvement de trois molécules d'hydrogène à deux molécules du composé nitré.

$$2R.AzO^2 + 3H^2 = \begin{matrix}R.Az\\|\\R.Az\end{matrix}\!>\!O + 3H^2O.$$

Le dérivé nitré est traité par une solution alcoolique de potasse caustique (procédé de Zinin). Dans quelques cas, par exemple l'azoxybenzène, on a un meilleur résultat en employant le méthylate de sodium dans l'alcool méthylique.

Pour préparer les azoxy, il est très commode d'employer l'amalgame de sodium que l'on fait agir sur la solution aqueuse ou alcoolique du dérivé nitré.

Pour éviter la formation d'un azoïque, produit d'oxydation du dérivé hydrazoïque qui se forme d'abord, on ajoute peu à peu l'amalgame de sodium, et un petit excès seulement, à une température aussi basse que possible. Il se forme toujours un peu de

---

(1) Barzilovsky, *Dérivés azoïques du toluène* (dissertation pour le grade de « magister de chimie »). Kieff, 1878.

dérivé azoïque dont on se débarrasse en traitant le produit par le chlorure d'étain $SnCl^2$ et l'acide sulfurique.

La poudre de zinc, la potasse caustique, une solution alcaline de protoxyde d'étain, sont de bons réducteurs, mais ils réagissent trop énergiquement; on ne les emploie que pour obtenir les hydro-azo ou les azoïques.

CHAPITRE VIII

SYNTHESES

Fixation de l'oxyde de carbone CO.

L'oxyde de carbone s'unit aux alcalis en formant les sels de l'acide formique; il s'unit aussi aux alcoolates R.OM pour donner les sels des acides homologues de l'acide formique.

$CH^3.CH^2.ONa$ donne $CH^3.CH^2.CO.ONa$.

Si au lieu d'un alcoolate on prend son mélange avec le sel d'un acide, on obtient des acides avec augmentation du nombre des atomes de carbone.

L'oxyde de carbone au moment de sa formation se fixe sur les phénols et leurs dérivés, l'hydrogène du groupe CH passe dans le groupe CHO. Le phénol se transforme ainsi en aldéhyde salicylique par l'action simultanée de la soude et du chloroforme.

$$C^6H^5.OH + CO = C^6H^4<\begin{matrix}OH\ (1)\\CHO\ (2)\end{matrix}.$$

On prend deux ou trois fois la quantité théorique de chloroforme et de soude; on ajoute le chloroforme goutte à goutte à la solution alcaline de phénol légèrement chauffée; on chauffe ensuite pour finir la réaction. On acidule le liquide, on chasse le phénol en excès par la vapeur d'eau, on filtre pour séparer les résines formées, et on extrait, par l'éther, l'aldéhyde formée. Si elle passe

avec la vapeur d'eau, on la sépare du phénol par le bisulfite de potassium SO^3KH. On peut aussi utiliser la vapeur d'eau pour séparer les isomères formés; les oxy-aldéhydes *ortho* (1.2) sont, en général, beaucoup plus volatiles que leurs isomères *para* (1.4).

On peut considérer la réaction des phénols avec la soude et le chloroforme comme une condensation, avec dégagement d'eau, du phénol avec le trihydrate qui peut se former au début.

$$C^6H^5.OH + CH(OH)^3 = C^6H^4<^{OH}_{CH(OH)^2} + H^2O.$$

La formation des cétones offre un cas spécial de fixation d'oxyde de carbone, par exemple l'obtention de l'éthylecétone $C^2H^5.CO.C^2H^5$ par l'action de l'oxyde de carbone sur l'éthylure $C^2H^5.Na$.

L'oxyde de carbone réagit sur le potassium chauffé pour donner $C^6O^6K^6$, dérivé alcalin d'un hexa-oxybenzène, que l'on obtient comme produit secondaire quand on prépare le potassium. Par l'alcool, cette combinaison donne le sel de l'acide rodizonique $C^6(O^2)(O^2)(OK)^2$.

Fixation de l'anhydride carbonique (CO^2).

La fixation de l'acide carbonique sur les hydrocarbures, par exemple le benzène, n'a lieu qu'en présence de chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + CO^2 = C^6H^5.CO^2H.$$

Mais avec les composés sodés la fixation a lieu facilement. Ainsi $CH^3.CH^2Na$ donne le sel sodique de l'acide propionique ; $\overset{CNa}{\underset{C.C^6H^5}{\|}}$ se transforme en sel de l'acide phénylpropiolique.

La formation des benzoates par l'action de l'acide carbonique et du sodium sur le bromobenzène C^6H^5Br se ramène

à la fixation de l'acide carbonique sur C^6H^5Na au moment de sa formation.

L'acétanilide sodé fixe à froid l'acide carbonique :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3.CO \end{matrix}\!>\!AzNa + CO^2 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3.CO \end{matrix}\!>\!Az.CO.ONa.$$

Le produit qui se forme s'isomérise quand on le chauffe et donne l'anilide de l'acide malonique,

$$C^6H^5.Az<\begin{matrix} CO.CH^2.CO.ONa \\ H \end{matrix}.$$

Les phénates fixent l'acide carbonique et se transforment en oxy-acides quand on les chauffe : le phénol donne l'acide salicylique. Il se forme d'abord le sel d'éther-acide de l'acide carbonique;

$$C^6H^5.ONa + CO^2 = CO<\begin{matrix} ONa \\ O.C^6H^5 \end{matrix},$$

qui ensuite, porté à 120-130°, s'isomérise pour fournir le salicylate de sodium

$$CO<\begin{matrix} ONa \\ O.C^6H^5 \end{matrix} = C^6H^4<\begin{matrix} OH \\ CO.ONa \end{matrix}\begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}.$$

Le moyen le plus commode pour obtenir l'acide salicylique consiste à ajouter l'acide carbonique liquide au phénate absolument sec et renfermé dans un autoclave; on le chauffe pendant plusieurs heures à 120-130°.

En chauffant le salicylate de sodium dans un courant d'acide carbonique, au-dessus de 200°, on obtient les sels des acides dioxy- et trioxyphénoliques $C^6H^3.OH(CO^2H)^2$ et $C^6H^3(OH)(CO^2H)^3$.

On fixe également l'acide carbonique sur les phénols polyatomiques en les chauffant avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque.

L'oxyquinoléine sodée, chauffée avec l'acide carbonique liquide, se transforme entièrement en acide oxyquinoléine-carbonique

$$C^9H^6(ONa)Az + CO^2 = C^6H^5(OH)(CO.ONa)Az.$$

La formation des oxy-acides, quand on traite les phénols par le chlorure de carbone CCl^4 et la soude, peut être considérée comme une fixation d'acide carbonique à l'état naissant ou une condensation du tétrahydrate de carbone et de phénol avec perte d'eau.

$$C^6H^5.OH + C(OH)^4 = C^6H^4<\begin{matrix}OH\\C(OH)^3\end{matrix} + H^2O.$$

A la solution fortement alcaline de phénol, on ajoute le tétrachlorure CCl^4 et de l'alcool jusqu'à dissolution, puis on chauffe en tube scellé jusqu'à cessation de formation de chlorure de sodium.

La fixation d'acide carbonique peut être opérée par le remplacement de l'hydrogène par CAz et saponification de ce groupe ou par le remplacement du groupe $SO^2.OH$ par CO.OH.

Condensation par suite de la transformation du groupe CO en C.OH et C.OX.

Pendant la réduction des aldéhydes et des cétones, deux molécules s'unissent avec addition d'hydrogène pour former des alcools diatomiques ; le groupe CO se transforme en C.OH. L'aldéhyde benzoïque se comporte ainsi : par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle donne l'hydrobenzoïne :

$$2C^6H^5.COH + H^2 = \begin{matrix}C^6H^5.CH.OH\\|\\C^6H^5.CH.OH\end{matrix}.$$

Le dérivé sodé de ce glycol s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde benzoïque, en l'absence d'eau.

Quelques aldéhydes de la série grasse se transforment en alcools diatomiques par la soude alcoolique. Ainsi, l'aldéhyde isobutyrique $(CH^3)^2CH.CHO$ donne un glycol en même temps que de l'acide isobutyrique :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2CH.CH.OH\\|\\(CH^3)^2CH.CH.OH\end{matrix}.$$

On peut aussi opérer la condensation de deux aldéhydes différentes. Ainsi, un mélange d'aldéhyde ordinaire et d'aldéhyde isobutyrique par l'amalgame de sodium donnera :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2.CH.CH.OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^3.CH.OH\end{matrix}$$

Pour la formation de la combinaison $[(C^6H^5)^2\dot{C}SH]^2$, voir page 83.

La réduction du groupe CO en COH peut se faire non par l'action de l'hydrogène libre, mais de l'hydrogène d'une autre molécule de la même combinaison. La formation de l'aldol de Wurtz, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde, est une réaction typique de ce genre.

$$\underbrace{CH^3.CHO + CH^3.CHO}_{\text{Deux molécules d'aldéhyde.}} = \underbrace{CH^3.CH(OH)CH^2.CHO.}_{\text{Aldol.}}$$

On peut considérer la formation de l'aldol, soit comme une condensation d'un dihydrate avec l'aldéhyde et dégagement d'eau, soit comme une condensation de la chlorhydrine $CH^3.CH(OH)Cl$ avec l'aldéhyde et dégagement d'acide chlorhydrique.

Par l'action d'une solution de soude à 1 0/0 sur une solution d'aldéhyde *o*.-nitrobenzoïque (1.2) dans la cétone, il y a une réaction que l'on peut exprimer par l'équation :

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}AzO^2\,(1) \\ CHO\,(2)\end{matrix} + CH^3.CO.CH^3 = C^6H^4{<}\begin{matrix}AzO^2 \\ CH(OH)CH^2.CO.CH^3\,(2)\end{matrix}\,(1).$$

Dans la série aromatique, la condensation des aldéhydes se produit un peu différemment, c'est-à-dire que CO d'un groupe aldéhydique se transforme en C.OH aux dépens de l'hydrogène de l'autre groupe CHO. C'est ainsi que sous l'action de la solution alcoolique étendue de cyanure de potassium l'aldéhyde benzoïque donne la benzoïne :

$$C^6H^5.CHO + C^6H^5.CHO = \begin{matrix}C^6H^5.CO \\ \quad | \\ C^6H^5.CH.OH.\end{matrix}$$

La transformation du groupe CO en C.OH se produit aussi par l'union de l'acide prussique aux aldéhydes et aux cétones. Ainsi :

$$CH^3.CHO + CAzH = CH^3.CH<^{CAz}_{OH}.$$

On peut opérer en laissant au contact à la température ordinaire, ou chauffant légèrement l'aldéhyde avec une quantité théorique d'acide prussique aqueux à 25 0/0. L'acide réagit plus facilement au moment de sa formation. Il suffit de mélanger l'aldéhyde ou la cétone en solution éthérée avec la quantité théorique de cyanure de potassium humecté d'eau ; on ajoute ensuite goutte à goutte la quantité calculée d'un acide minéral concentré.

Dans certains cas, les cyanhydrines de dihydrates (1) qui se forment, comme par exemple la cyanhydrine de cétone, se condensent facilement avec dégagement d'acide cyanhydrique :

$$2(CH^3)^2C<^{OH}_{CAz} - CAzH = \begin{matrix}(CH^3)^2C.OH \\ >O \\ (CH^3)^2C.CAz\end{matrix}.$$

Une série de méthodes synthétiques est basée sur la transformation du groupe CO en C.OX, qui se produit par l'action des combinaisons métallo-organiques sur les aldéhydes, les cétones, etc.

Les aldéhydes donnent d'abord des produits de condensation :

$$R.CHO + ZnR'^2 = R.CH<^{R'}_{OZnR'},$$

qui ensuite par leur décomposition par l'eau remplacent le groupe OZnR' par OH et forment des alcools secondaires :

$$CH^3.CH<^{C^2H^5}_{OZnC^2H^5} + 2H^2.OH = CH^3.CH<^{C^2H^5}_{OH} + Zn(OH)^2 + C^2H^6.$$

(1) Les anhydrides des glycols (oxydes) se combinent aussi à l'acide prussique en formant des cyanhydrines. Par l'intermédiaire des cyanhydrines, on peut obtenir le remplacement du groupe CO des aldéhydes et des cétones par le groupe $C<^{OH}_{CO.OH}$.

L'aldéhyde formique avec les composés organiques du zinc donne les alcools primaires (*Journ. soc. phys.-chim. russe*, 19, 483).

La réaction ne s'opère bien qu'avec le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle ; avec les homologues supérieurs ZnR^2, il se produit en même temps la réduction de l'aldéhyde en alcool correspondant.

Les composés de substitution halogénés des aldéhydes ne réagissent bien qu'avec le zinc-éthyle; avec les homologues de ce dernier, il y a simplement réduction de l'aldéhyde.

L'action de l'eau sur les produits de condensation des aldéhydes avec les composés organométalliques est le moyen général d'obtention des alcools secondaires de Wagner.

Pour les détails, voir le mémoire de Wagner indiqué page 16.

On peut supposer deux phases dans la réaction des éthers formique et acétique sur les combinaisons organométalliques, ou, ce qui revient au même, avec le zinc et RI : il se forme d'abord l'aldéhyde qui ensuite réagit avec une nouvelle molécule de la combinaison organométallique. Ainsi, la formation de l'alcool isopropylique, selon le procédé général de Zaytzeff pour l'obtention des alcools secondaires, peut être exprimée par les équations suivantes qui représentent l'action du formiate d'éthyle sur le zinc-méthyle :

$$\begin{matrix} \boxed{CHO} \\ OCH^3 \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{CH^3} \\ | \\ Zn.CH^3 \end{matrix} = CH^3.CHO + CH^3.OZn.CH^3$$

$$CH^3.CHO + (CH^3)^2Zn = CH^3.CH{<}\begin{matrix} CH^3 \\ OZn.CH^3 \end{matrix}$$

$$CH^3.CH{<}\begin{matrix} CH^3 \\ OZn.CH^3 \end{matrix} + 2H^2O = CH^3.CH{<}\begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} + CH^4 + Zn(OH)^2.$$

Les cétones se comportent, non seulement avec les combinaisons organométalliques, mais encore avec le zinc et RI, d'une façon absolument identique aux aldéhydes ; on obtient des produits de condensation décomposés par l'eau avec

formation d'alcools tertiaires (1); c'est le procédé général appliqué par Zaytzeff à la préparation des alcools tertiaires non saturés. Ainsi la cétone, par le traitement avec le zinc et l'iodure d'allyle, et ensuite par l'eau, donne l'allyl-diméthyl-carbinol :

$$(CH^3)^2CO + C^3H^5I + Zn = (CH^3)^2C<\begin{matrix}C^3H^5\\OZnI\end{matrix}$$

$$(CH^3)^2C<\begin{matrix}C^3H^5\\OZnI\end{matrix} + H^2O = (CH^3)^2C<\begin{matrix}C^3H^5\\OH\end{matrix} + Zn<\begin{matrix}OH\\I\end{matrix}.$$

L'obtention des alcools tertiaires par la méthode de Boutleroff (action des combinaisons organométalliques sur les chlorures d'acides) peut être considérée comme le résultat d'une réaction entre le composé organométallique et une cétone formée préalablement; mais il est plus probable que c'est simplement le remplacement du chlore par R dans le produit de condensation formé en premier lieu (2) :

$$R.CO.Cl + ZnR'^2 = RC\begin{matrix}Cl\\\diagup\\OZnR'\\\diagdown\\R'\end{matrix}.$$

Pour préparer les alcools tertiaires en faisant réagir R.CO.Cl sur ZnR'^2, il faut refroidir la combinaison qui se forme avant de la décomposer par l'eau, sinon on n'obtient que très peu d'alcool. La réaction avec ZnR^2 se fait lentement. Si le produit de la réaction est décomposé de suite par l'eau, on n'a que de la cétone.

Avec le zinc-propyle et le chlorure d'acétyle $CH^3.CO.Cl$, le produit qui se forme, $CH^3.C\begin{matrix}C^3H^7\\\diagup\\OZnC^3H^7\\\diagdown\\Cl\end{matrix}$, se décompose par l'eau avec formation d'un alcool secondaire. La préparation des acides oxycarboxyliques par l'action de RI et du zinc sur l'éther oxalique peut être ramenée à la transformation du groupe

(1) Excepté les cétones qui contiennent le groupe CH^3, qui alors se condensent.

(2) P. MENCHTCHIKOFF, *Réaction du zinc-éthyl sur la butyrone*. Kazan, 1887. (En russe.)

CO. Par exemple, la préparation de l'acide diméthoxalique :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther oxalique.}} + CH^3I + Zn = \begin{matrix}IZnO\ \ CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\text{-}OC^2H^5\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} = \begin{matrix}CO.CH^3\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} + Zn\!<\!\begin{matrix}I\\ OC^2H^5\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}CO.CH^3\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} + CH^3I + Zn = \begin{matrix}\diagup CH^3\\ C\!=\!CH^3\\ |\ \diagdown OZnI\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}.$$

Le dérivé zincique formé remplace OZnI par OH, sous l'action de l'eau.

Condensation avec perte d'eau.

Il est probable que dans beaucoup de cas le dégagement d'eau n'est qu'une seconde phase de la réaction, et que l'on obtient d'abord une combinaison appartenant au type de l'aldol.

En fait, si l'on chauffe à 100° l'aldéhyde ordinaire avec des corps déshydratants, comme une solution concentrée d'acétate de sodium, l'aldol qui se forme d'abord perdant de l'eau se transforme en aldéhyde crotonique $CH^3.CH{=}CH.CHO$. L'œnanthol se comporte de même par la potasse alcoolique ou une petite quantité de chlorure de zinc.

L'acide acétique se condense avec l'aldéhyde benzoïque pour donner l'acide cinnamique $C^6H^5.CH{=}CH.CO^2H$; on peut admettre que cet acide dérive par perte d'eau de l'acide phényllactique $C^6H^5.CH(OH)CH^2.CO^2H$, bien que l'on n'ait pas réussi à l'isoler (1).

---

(1) Avec la réaction de Perkin, on devrait obtenir un dérivé acétylé de l'acide phényl-lactique : $C^6H^5.CH(OC^2H^3O)CH^2.CO^2H$; mais ce dérivé se décompose déjà, à la température à laquelle se fait la réaction, en acide acétique et acide cinnamique. Un dérivé acétylé semblable s'obtient en chauffant l'aldéhyde benzoïque avec un isobutyrate et l'anhydride acétique. Cette combinaison $C^6H^5.CH(O.C^2H^3O)(CH^3)^2CO^2H$ ne peut se décomposer avec formation d'acide acétique.

Dans certains cas, la condensation se fait facilement, même sans agent de condensation. Ainsi, l'aldéhyde chlorée, chauffée seule, se condense en aldéhyde crotonique-α-γ-dichlorée :

$$2(CH^2Cl.CHO) = CH^2Cl.CH{=}CCl.CHO + H^2O.$$

Deux aldéhydes différentes peuvent se condenser de la même façon.

Avec l'aldéhyde ordinaire et l'aldéhyde benzoïque, on obtient l'aldéhyde $C^6H^5.CH{=}CH.CHO$.

Cette réaction se fait en saturant d'acide chlorhydrique le mélange des aldéhydes et chauffant, ou bien en laissant huit ou dix jours le mélange à 30° avec une solution étendue de soude.

Il est probable que dans ces condensations le groupe CO d'une molécule réagit toujours sur le groupe carboné, uni à CO dans l'autre molécule.

Les cétones se condensent comme les aldéhydes. La cétone donne de l'oxyde de mésityle, de la phorone et du mésitylène. Il se forme entre la cétone et l'oxyde de mésityle une combinaison intermédiaire analogue à l'aldol.

$$(CH^3)^2C(OH)CH^2.CO.CH^3,$$

qui par l'acide sulfurique concentré se décompose en eau et oxyde de mésityle $(CH^3)^2C{=}CH.CH.CO.CH^3$.

Dans la condensation entre cétones et aldéhydes, mais seulement celles de la série aromatique, l'oxygène de l'aldéhyde est éliminé sous forme d'eau. La cétone et l'aldéhyde benzoïque donnent ainsi la benzylidène-cétone ; puis une nouvelle molécule d'aldéhyde réagissant, on a la dibenzylidène-cétone :

$$\begin{matrix} C^6H^5.CH{=}CH \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix} C^6H^5.CH{=}CH \\ C^6H^5.CH{=}CH \end{matrix}\!>\!CO.$$

La cétophénone ne renfermant qu'un groupe CH^3 ne réagit qu'avec une molécule d'aldéhyde benzoïque, en formant $C^6H^5.CH{=}CH.CO.C^6H^5$.

La condensation se fait en vase clos ; le mélange, bien refroidi, saturé d'acide chlorhydrique, ou la solution alcoolique ou aqueuse des substances à condenser, additionnée d'un peu de soude caustique, est abandonné quelques jours au repos ; puis on extrait par l'éther.

La synthèse des acides non saturés se fait par la réaction de Bertagnini et par celle de Perkin qui en est une modification. Bertagnini a réalisé la synthèse de l'acide cinnamique (phényl-acrylique) en chauffant l'aldéhyde benzylique avec le chlorure d'acétyle :

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\text{Aldéhyde benzylique.}} + \underbrace{CH^3.COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^6H^5.CH{=}CH.CO^2H}_{\text{Acide phénylacrylique (cinnamique).}} + \underbrace{HCl.}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

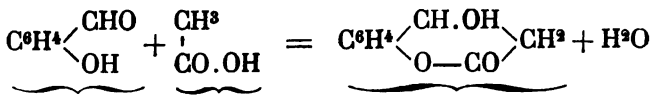
Perkin a effectué cette même synthèse par un procédé analogue qu'il a appliqué à la production de nombreux acides non saturés. Il fait réagir l'aldéhyde sur l'acide en présence d'agents de condensation ; on prend généralement le sel de sodium de l'acide, et l'on se sert d'anhydride acétique comme agent de condensation, ou, ce qui vaut mieux encore, de l'anhydride correspondant à l'acide.

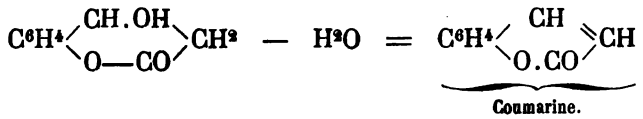
Cette réaction se fait avec les aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique et leurs différents dérivés ; ainsi l'aldéhyde cuminique, avec l'acétate de sodium, donne l'acide cuménylacrylique :

$$C^6H^4\begin{cases}CH(CH^3)^2\\CH{=}CH.CO^2H.\end{cases}$$

Les aldéhydes phénols, comme l'aldéhyde salicylique, donnent des oxy-acides non saturés ou leurs lactones. Ainsi l'aldéhyde salicylique fournit, avec l'acide acétique, de la coumarine, lactone de l'acide coumarique. Dans cette réaction, il se forme suivant Grimaux (*Dictionnaire de chimie* de Wurtz) un terme intermédiaire du type de l'aldol, qui

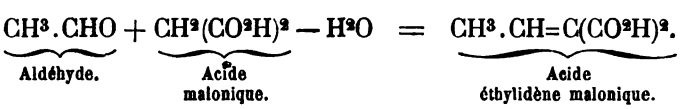
perd les éléments de l'eau au moment de sa formation :





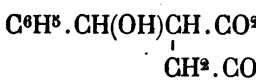
Pour cette préparation, on chauffe de huit à douze heures, au réfrigérant ascendant, 1 partie d'aldéhyde, 1 partie d'acétate de sodium déshydraté et 1 partie et demie d'anhydride acétique, au bain d'huile à 150-160°. Le produit de la réaction est dissous dans une solution alcaline étendue ; on enlève l'aldéhyde non attaquée par l'éther, on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser dans le benzène.

Les aldéhydes et les cétones se condensent aussi avec les acides bibasiques. Ainsi :

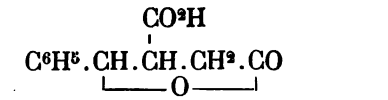


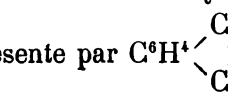
La réaction s'opère si l'on sature par l'acide chlorhydrique, en refroidissant, le mélange d'acide malonique et d'aldéhyde acétique, ou si l'on chauffe ce mélange en tube scellé avec l'anhydride acétique ou l'acide acétique cristallisable. On obtient des produits secondaires ; dans l'exemple choisi, particulièrement de l'acide crotonique, par suite du départ d'acide carbonique.

L'acide succinique, en se condensant, donne également lieu à des composés intermédiaires, d'après le type de l'aldol, mais seulement à l'état de sel de sodium. Avec l'aldéhyde benzoïque on obtient le sel de l'oxy-acide,

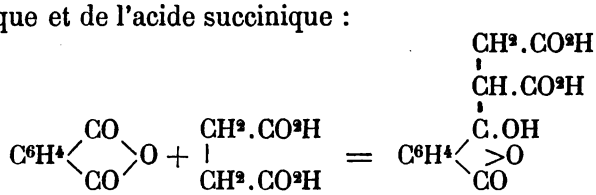


Cet acide, traité par l'acide acétique, se décompose immédiatement avec formation de lactone :

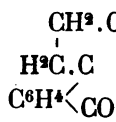


Les anhydrides des acides dicarboxyliques, par exemple l'anhydride phtalique, se comportent comme les aldéhydes. Chauffé avec l'acétate de sodium $C^2H^3O^2Na$ et l'anhydride acétique $(C^2H^3O)^2O$, il donne l'acide phtalyl-acétique, qui n'a pas une formule symétrique, comme on le croyait ; on le représente par  , ce qui en fait un dérivé de la phtalide.

La combinaison obtenue par la réaction de l'anhydride phtalique et de l'acide succinique :



se décompose immédiatement en perdant de l'eau et de l'acide carbonique et formant une lactone double,



Il existe aussi d'autres méthodes synthétiques, dans lesquelles la formation de composés appartenant au type de l'aldol jouent un rôle important.

L'obtention de la coumarine, en chauffant du phénol avec de l'acide malique, peut s'expliquer en admettant la formation

de l'aldéhyde de l'acide malonique avec départ d acide formique ;

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{array} \quad \begin{array}{l} H \\ \\ + OH - H^2O \\ \\ \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} H.CO^2H \\ \overline{} \\ CHO \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{array}$$

cette aldéhyde se combine immédiatement avec le phénol, et le produit formé se décompose en eau et coumarine :

$$\begin{array}{l} CH(OH)C^6H^4.OH \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{array} \quad - 2H^2O \quad = \quad \begin{array}{l} CH.C^6H^4 \\ \| \\ CH.CO \end{array} \diagdown\!\diagup O.$$

L'aldéhyde benzoïque se condense aussi avec le cyanure de benzyle en présence de l'alcoolate de soude :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH^2.CAz \end{array} - H^2O \quad = \quad \begin{array}{l} C^6H^5 \quad C^6H^5 \\ | \qquad\quad | \\ CH = C.CAz \end{array}.$$

Il n'est pas impossible, dans la synthèse des hydrocarbures, que l'on obtienne, avec le concours d'agents de déshydratation, des aldéhydes et des carbures d'hydrogène aromatiques, avec formation de composés du type de l'aldol, qui ensuite réagissent plus profondément. La formation du diphényléthane, par exemple, avec l'aldéhyde et le benzène ordinaire peut s'exprimer par les deux équations suivantes :

$$CH^3.CHO + C^6H^6 = CH^3.CH(OH)C^6H^5$$

$$CH^3.CH(OH)C^6H^5 + C^6H^6 = CH^3.CH(C^6H^5)^2 + H^2O.$$

A une solution chauffée d'aldéhyde dans une grande quantité d'acide sulfurique concentré, on ajoute la quantité théorique de benzène, et, après quelques heures de repos, on enlève l'hydrocarbure par l'eau. Il vaut mieux prendre les acétals au lieu des aldéhydes mêmes.

Les aldéhydes se condensent aussi avec différents dérivés des hydrocarbures aromatiques. Ainsi, si l'on ajoute goutte à

goutte du chlorure d'étain à un mélange bien refroidi de phénol et d'aldéhyde, la réaction suivante a lieu :

$$CH^3.CHO + 2C^6H^5.OH = CH^3.CH(C^6H^4.OH)^2 + H^2O.$$

L'aldéhyde benzoïque, chauffée avec du chlorhydrate d'aniline en présence du chlorure de zinc, se condense ainsi :

$$C^6H^5.CHO + 2C^6H^5.AzH^2.HCl = C^6H^5.CH(C^6H^4.AzH^2.HCl)^2 + H^2O \text{ (1)}.$$

L'anhydride phtalique se condense avec les phénols de la même façon que les aldéhydes et les cétones en présence de déshydratants :

$$C^6H^4\begin{<}CO\\CO\end{>}O + 2C^6H^5.OH = C^6H^4\begin{<}C(C^6H^4.OH)^2\\CO\end{>}O + H^2O.$$

Mais la réaction peut être différente ; ainsi, si l'on introduit le phénol dans le mélange chauffé d'anhydride phtalique et d'acide sulfurique, il se forme de l'acide oxybenzoyl-benzoïque (2), qui ensuite, par perte d'eau, donne l'oxyanthraquinone :

$$C^6H^4\begin{<}CO\\CO\end{>}O + C^6H^5.OH = C^6H^4\begin{<}CO.C^6H^4.OH\\CO.OH\end{>}$$

$$C^6H^5\begin{<}CO.C^6H^4.OH\\CO.OH\end{>} - H^2O = C^6H^4\begin{<}CO\\CO\end{>}C^6H^3.OH.$$

Les composés aromatiques se condensent aussi avec perte

---

(1) L'hypothèse qu'on obtient d'abord des combinaisons du type aldol est confirmée par ce fait que l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylaniline, en présence d'un acide minéral, réagit selon l'équation suivante en donnant un dérivé du benzhydrol :

$$C^6H^5.CHO + C^6H^5.Az(CH^3)^2 = C^6H^5.CH(OH)C^6H^4.Az(CH^3)^2.$$

(2) Une réaction analogue a lieu par l'action des anhydrides en présence du chlorure d'aluminium. Si, dans une solution chauffée d'anhydride succinique et de benzène, on introduit petit à petit Al^2Cl^6, on obtient :

$$\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}\!\!>O + C^6H^6 = \begin{matrix}CH^2.CO.C^6H^5\\CH^2.CO.OH\end{matrix}.$$

d'eau aux différents alcools de la série grasse et de la série aromatique. Le benzène avec le benzhydrol donne le triphénylméthane (1).

La réaction n'a lieu qu'en présence d'agents déshydratants. Généralement on mélange les corps réagissants avec P^2O^5, $ZnCl^2$ ou SO^4H^2, et l'on chauffe. Ainsi l'alcool nitro-benzylique (1.3) se condense avec le benzène par une simple agitation avec l'acide sulfurique concentré, en donnant :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzO^2 & (1) \\ CH^2.C^6H^5 & (3) \end{matrix}.$$

De même, en chauffant à 250-300° l'aniline et ses homologues ou leurs sels avec l'alcool ordinaire ou ses homologues, en présence de chlorure de zinc ou d'anhydride phosphorique, il y a condensation avec perte d'eau :

$$C^6H^5.AzH^2 + C^2H^5.OH = C^6H^4 < \begin{matrix} C^2H^5 & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{matrix} + H^2O.$$

Quelquefois, comme produit accessoire, on obtient des bases secondaires.

Il est intéressant de constater la formation de l'α-naphtylamine (par suite de la condensation de l'aniline avec le furfurane), en chauffant de l'acide pyromucique, de l'aniline et du chlorure de zinc :

$$C^6H^5.AzH^2 + \underbrace{O \begin{matrix} \diagup CH{=}CH \\ | \\ \diagdown CH{=}CH \end{matrix}}_{\text{Furfurane.}} = \underbrace{C^6H^3(AzH^2) \begin{matrix} \diagup CH{=}CH \\ | \\ \diagdown CH{=}CH \end{matrix}}_{\alpha\text{-Naphtylamine.}} + H^2O.$$

Les produits aromatiques se condensent aussi avec différents acides. En chauffant en tube scellé, en présence d'anhydride phosphorique, les acides ou leurs anhydrides avec les hydrocarbures, on obtient les cétones :

$$C^6H^6 + C^6H^5.CO.OH - H^2O = C^6H^5.CO.C^6H^5$$

---

(1) Hemilian, *Sur quelques homologues et isomères du triphénylméthane* (dissertation pour le grade de « magister de chimie »). Saint-Pétersbourg, 1886. (En russe.)

Les phénols réagissent plus facilement que les hydrocarbures. On obtient la dioxyacétophénone en chauffant à 150° l'acide acétique cristallisable avec la résorcine et le chlorure de zinc:

$$C^6H^4<^{OH\ (1)}_{OH\ (3)} + CH^3.CO.OH = CH^3.CO.C^6H^3<^{OH\ (1)}_{OH\ (3)} + H^2O.$$

En chauffant l'aniline avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, le groupe acétyle entre dans le noyau aromatique et dans le groupe AzH^2, et l'on a la combinaison $CH^3.CO.C^6H^4.AzH.CO.CH^3$, qui, saponifiée par les acides, donne l'amido-cétophénone $CH^3.CO.C^6H^4.AzH^2$.

Les aldéhydes-ammoniaques $R.CH<^{OH}_{AzH^2}$ se condensent facilement avec différents corps, en éliminant de l'eau.

Avec une solution aqueuse concentrée d'acide cyanhydrique, elles forment les nitriles des acides α-amidocarboxyliques $R.CH<^{CAz}_{AzH^2}$.

Avec l'éther acétylacétique, elles donnent des dérivés hydropyridiniques : ainsi l'aldéhyde-ammoniaque et l'éther acétylacétique donnent l'éther de l'acide hydrocollidinedicarboxylique (1):

$$2\left|\begin{matrix}CO.CH^3\\CH^2.CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right. + CH^3.CH<^{OH}_{AzH^2} - 3H^2O = C^5H^2Az(CH^3)^3(CO^2.C^2H^5)^2.$$

La formation de l'éther des acides acétylacétiques et de ses analogues peut aussi être considérée comme une condensation avec élimination d'eau:

$$CH^3.CO.OH + CH^3.CO.OH - H^2O = CH^3.CO.CH^2.CO.OH.$$

Une condensation analogue se produit, avec élimination d'alcool, par l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle. Les autres éthers se comportent d'une façon analogue.

---

(1) N. Lioubavine, *les Combinaisons pyridiques*. Moscou, 1887. (En russe.)

On peut aussi condenser deux acides différents ; on y arrive en traitant par le sodium ou l'alcoolate de soude un mélange de deux éthers. Par exemple, en prenant une solution éthérée d'oxalate et d'acétate d'éthyle, on arrive, en faisant agir l'éthylate de sodium $C^2H^5.ONa$, à un dérivé sodé de l'éther acétyloxalique :

$$\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + CH^3.CO.OC^2H^5 + C^2H^5.ONa$$
$$= \begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.CHNa.CO.OC^2H^5 \end{matrix} + 2C^2H^5.OH.$$

Avec un mélange d'oxalate et de succinate d'éthyle, il se forme un éther d'acide succinyl-oxalique, acide tribasique.

$$\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2.CO.OC^2H^5 \\ | \\ CH^2.CO.OC^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5.ONa$$
$$= \begin{matrix} CO.OC^2H^5 & CH^2.CO.OC^2H^5 \\ | & | \\ CO\text{———}CNa & .CO.OC^2H^5 \end{matrix} + 2C^2H^5.OH.$$

Dans la série aromatique, l'acide benzoylbenzoïque offre un cas analogue à l'acide acétylacétique. Les acides oxybenzoïques se condensent aussi directement par l'action de l'acide sulfurique; seulement, au lieu d'acides cétoniques, on obtient des produits à chaîne fermée, les oxy-anthraquinones.

La condensation des acides de la série aromatique avec les acides de la série grasse peut être obtenue au moyen des diazoïques. L'éther de l'acide diazo-acétique donne, en le chauffant avec l'aldéhyde benzoïque et le toluène, de l'azote Az^2, et l'éther de l'acide benzoylacétique :

$$\begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.OH + C^6H^5.CHO = C^6H^5.CO.CH^2.CO.OH + Az^2.$$

Condensation avec perte d'hydracide, de métalloïde ou d'un sel quelconque.

Les composés halogénés de la série grasse et ceux de la série aromatique qui renferment un halogène dans les chaînes latérales réagissent sur les hydrocarbures avec dégagement d'hydracide :

$$C^nH^{2n} + C^nH^{2n+1}I - HI = C^nH^{2n-1}(C^nH^{2n+1}).$$

La réaction se fait en chauffant l'hydrocarbure avec les oxydes de zinc, de magnésium ou de calcium. Les carbures aromatiques se combinent facilement avec les composés halogénés en présence de zinc en poudre, du chlorure de zinc ou encore mieux du chlorure ou bromure d'aluminium (1) :

$$C^6H^6 + 2CH^3Cl - 2HCl = C^6H^4(CH^3)^2.$$

Cette réaction a lieu avec une telle régularité que l'on peut obtenir à volonté les divers isomères. Avec le chlorure d'aluminium, on a principalement les dérivés *méta* (1.3) ; avec la poudre de zinc, on arrive aux *para* (1.4) et aux *ortho* (1.2).

Si la combinaison halogénée est gazeuse, comme le chlorure de méthyle, on la fait passer dans l'hydrocarbure chauffé, auquel on ajoute du chlorure d'aluminium ; si elle est liquide, on la mélange avec l'hydrocarbure, et on ajoute peu à peu le chlorure métallique, jusqu'à cessation de dégagement d'hydracide.

La réaction terminée, on lave le produit à l'eau et puis on le fractionne, car on obtient presque toujours un mélange de plusieurs hydrocarbures. Ainsi le benzène, traité par le chlorure de méthyle, outre le méthyl-benzène $C^6H^5.CH^3$, donne aussi toute une série de méthyl-benzènes jusqu'à l'hexa $C^6(CH^3)^6$ inclusivement. Les produits sont d'autant plus variés et nombreux que, par l'action du chlorure d'aluminium, il peut y avoir réaction inverse :

$$C^6H^5.CH^3 + HCl = C^6H^6 + CH^3Cl.$$

(1) Les dérivés chlorés du fer et du zinc agissent de même.

Le chlorure de zinc agit beaucoup plus lentement que le chlorure d'aluminium; néanmoins, dans certains cas, il est préférable de l'employer, par exemple avec la naphtaline $C^{10}H^8$ et le chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$; on obtient alors moins de produits secondaires. Le zinc métallique ne réagit qu'en se transformant en chlorure de zinc aux dépens du dérivé chloré.

Au lieu de produits chlorés, on peut prendre les produits bromés ou iodés. Pour ces derniers, il faut chauffer en tube scellé avec une petite quantité d'iode.

Le bromure de propyle normal $CH^3.CH^2.CH^2Br$, en se condensant avec le benzène sous l'influence du bromure d'aluminium, donne l'isopropylbenzène $(CH^3)^2CH.C^6H^5$, car sous l'action du bromure d'aluminium seul ce même bromure se transforme en bromure d'isopropyle. Le chlorure d'allyle $CH^2=CH.CH^2Cl$ avec le benzène et le chlorure d'aluminium ne donne pas l'allyle-benzène, mais du diphényle-propane $(C^6H^5)^2C^3H^6$ (1).

Les acides aromatiques renfermant un halogène dans une chaîne latérale se condensent aussi avec les hydrocarbures

---

(1) Il y a, par conséquent, remplacement du chlore par C^6H^5 et fixation de C^6H^6. Un cas analogue se présente dans l'action de l'éthylène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium; c'est même un bon moyen pour obtenir l'éthyl-benzène :

$$C^2H^4 + C^6H^6 = C^6H^5.C^2H^5.$$

On peut expliquer cette réaction en admettant d'abord que C^2H^4 se transforme en C^2H^5Cl, qui réagit alors avec C^6H^6.

Selon Friedel et Crafts, dans les synthèses à l'aide du chlorure d'aluminium, il y a formation d'une combinaison organométallique (qu'ils n'ont cependant pas réussi à obtenir) entre Al^2Cl^6 et le benzène (ou d'autres carbures) avec dégagement d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5.Al^2Cl^5 = Al^2Cl^6 + C^6H^6 - HCl.$$

Cette combinaison réagit ensuite avec les combinaisons halogénées en régénérant Al^2Cl^6.

Mais selon Gouslavsonn (voir sa dissertation dont le titre est cité p. 58), par l'action de Al^2Cl^6 sur les hydrocarbures aromatiques, on obtient des produits de condensation directe, comme par exemple $Al^2Cl^6.6C^6H^6$. Quoique, pendant leur formation, il y ait un dégagement de chaleur, leur action réagissante paraît fortement augmentée. Ce sont ces combinaisons qui entrent en réaction avec les différents composés halogénés.

aromatiques, sous l'influence des combinaisons halogénées d'aluminium. Ainsi :

$$C^6H^5.CHBr.CO^2H + C^6H^6 = HBr + (C^6H^5)^2CH.CO^2H.$$

Les corps qui renferment plusieurs atomes d'halogènes se comportent avec les hydrocarbures, en présence de Al^2Cl^6, comme les composés mono-halogénés. Le chloroforme, avec le chlorure d'aluminium, réagit sur $3C^6H^6$ pour donner le triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$.

C'est le procédé employé pour préparer ce corps ; comme produit secondaire, on a le diphénylméthane $CH^2(C^6H^5)^2$.

Avec le tétrachlorure de carbone et le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, on ne réussit pas comme on l'a cru un instant à remplacer Cl^4 par $(C^6H^5)^4$; on ne parvient qu'à remplacer 3Cl, et l'on obtient $CCl(C^6H^5)^3$, chlorure de triphényl-carbinol.

Le tétrabromure d'acétylène avec le benzène et le chlorure d'aluminium fournit l'anthracène et une petite quantité de triphényléthane $C^2H^3(C^6H^5)^3$ et de bromobenzène C^6H^5Br (1) :

$$\begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix} + 2C^6H^6 = 4HBr + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C^6H^4.$$

Les phénols, en présence de zinc en poudre ou de chlorure de zinc, se comportent comme les composés halogénés avec les hydrocarbures :

$$C^6H^5.CH^2Cl + C^6H^5.OH = C^6H^5.CH^2.C^6H^4.OH + HCl.$$

---

(1) Une formation intéressante des dérivés du triphényléthane s'effectue par condensation des phénols avec l'éther dichloré. Si l'on mélange le phénol fondu avec l'éther dichloré, le mélange s'échauffe, une vive réaction a lieu avec dégagement d'acide chlorhydrique et de chlorure d'éthyle. Avec un excès de phénol, on obtient une matière rougeâtre résineuse, soluble dans les alcalis. La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl.OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Éther dichloré.}} + \underbrace{3C^6H^5.OH}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^2.C^6H^4.OH \\ | \\ CH(C^6H^4.OH)^2 \end{matrix}}_{\text{Trihydroxy-triphényléthane.}} + 2HCl + C^2H^5.OH.$$

Le phénol avec le tétrachlorure de carbone CCl^4 et une petite quantité de chlorure de zinc donne l'aurine :

$$CCl^4 + 3C^6H^5.OH = (C^6H^4.OH)^2C\begin{matrix}C^6H^4\\|\\O\end{matrix} + 4HCl.$$

Les composés halogénés se condensent très bien avec les amines tertiaires :

$$CH^2I^2 + 2C^6H^5.Az(CH^3)^2 = CH^2<\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix} + 2HI.$$

Cette réaction a lieu au bain-marie sans agent de condensation.

Les chlorures d'acides des séries grasses et aromatiques se condensent avec les hydrocarbures aromatiques (en présence de chlorure d'aluminium ou de zinc) en formant des cétones :

$$C^6H^5.COCl + C^{10}H^8 = C^6H^5.CO.C^{10}H^7 + HCl.$$

Deux molécules de chlorure d'acide et une molécule d'hydrocarbure peuvent prendre part à la réaction :

$$2C^6H^5.COCl + C^6H^2(CH^3)^4 = C^6(CH^3)^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\CO.C^6H^5\end{matrix} + 2HCl.$$

Les chlorures des acides dicarboxyliques réagissent avec une ou deux molécules d'hydrocarbure : ainsi, le chlorure de l'acide isophtalique (1.3) avec un molécule de benzène donne :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\CO.Cl\end{matrix};$$

avec deux, on a l'isophtalophénone :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\CO.C^6H^5\end{matrix}.$$

Le chlorure de phtalyle, en présence du chlorure d'aluminium, donne avec le benzène la phtalophénone :

$$C^6H^4\begin{matrix}C(C^6H^5)^2\\>O\\CO\end{matrix}.$$

La préparation des cétones s'effectue en ajoutant peu à peu le

chlorure d'aluminium au mélange de chlorure d'acide et d'hydrocarbure, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

L'oxychlorure de carbone en présence de chlorure d'aluminium agit sur les hydrocarbures comme les chlorures d'acides. Avec le benzène, il donne le chlorure de benzoyle :

$$COCl^2 + C^6H^6 = C^6H^5.COCl + HCl.$$

Mais comme le chlorure de benzoyle réagit à son tour sur le benzène, on arrive finalement à la benzophénone,

$$C^6H^5.CO.C^6H^5,$$

comme produit principal de la réaction.

La diméthyl-aniline réagit, à 50°, avec le phosgène, pour donner l'acide diméthylamidobenzoïque (1.4) ou du moins son chlorure :

$$C^6H^5.Az(CH^3)^2 + COCl^2 = C^6H^4{<}\begin{matrix}Az(CH^3)^2 & (1)\\ COCl & (4)\end{matrix} + HCl.$$

Les chlorures dérivés des acides carbamiques substitués Cl.CO.AzHR, avec les hydrocarbures aromatiques, par exemple le toluène $C^6H^5.CH^3$, donnent les amides substituées des acides aromatiques, telle est l'amide :

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ CO.AzHR & (4)\end{matrix}.$$

C'est là un des moyens de synthèse des acides aromatiques.

Le chlorure de cyanogène, en présence de chlorure d'aluminium, réagit sur le benzène pour donner le benzonitrile $C^6H^5.CAz$.

La réaction des chlorures d'acides gras avec le chlorure d'aluminium offre de l'intérêt (1). Ainsi, le chlorure d'acétyle, étendu de chloroforme, réagit avec le chlorure d'aluminium à 40-45° ; il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et une matière blanche cristalline, ayant pour com-

(1) *Journ. soc. phys.-chim. russe*, **20**, 81.

position $C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^8$, dont la formation peut s'exprimer par l'équation :

$$6(C^2H^3OCl) + Al^2Cl^6 = 4HCl + C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^8.$$

Cette combinaison organo-métallique se décompose par l'alcool en éther diacétylacétique :

$$\begin{matrix} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{matrix}\!\!>\!CH.CO^2.C^2H^5.$$

Le cyanure de benzyle $C^6H^5.CH^2.CAz$ remplace facilement l'hydrogène du groupe CH^2 sous l'action des combinaisons halogénées. Ainsi, par l'action du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ et de l'alcoolate de soude, on obtient, avec le cyanure de benzyle, le composé :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5.CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CAz.$$

En chauffant faiblement un mélange de cyanure de benzyle $C^6H^5.CH^2.CAz$, de soude et d'iodure de méthyle, on obtient le nitrile de l'acide hydro-atropique

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CAz.$$

Les cyanures métalliques (CAzK.CAzNa, le ferrocyanure, etc.), en réagissant avec les combinaisons halogénées de la série grasse et les sulfovinates, forment des nitriles.

Cette réaction se fait ordinairement par une ébullition prolongée de la solution des composés halogénés et des cyanures dans l'alcool étendu. Les nitriles sont isolés et purifiés par distillation. Souvent on ne les isole point; par saponification, on les transforme directement en acides carboxyliques.

Les composés halogénés tertiaires réagissent difficilement avec les cyanures alcalins; on remplace ceux-ci par le cyanure double de mercure et de potassium $Hg(CAz)^2.2KCAz$.

Les composés aromatiques renfermant un halogène dans

une branche latérale réagissent aussi avec les cyanures métalliques :

$$C^6H^5.CH^2Cl + CAzK = C^6H^5.CH^2.CAz + KCl.$$

Si on prend de l'alcool étendu pour dissoudre, on obtient comme produit secondaire l'amide de l'acide phénylacétique, $C^6H^5.CH^2.CO.AzH^2$.

Pour convertir en nitrile le chlorure de triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3CCl$, on le chauffe avec du cyanure de mercure $Hg(CAz)^2$, jusqu'à 150-170°.

Les halogènes, dans le noyau aromatique, sont remplacés difficilement et pas complètement par CAz, même à 300-400°; avec le ferrocyanure la réaction se fait très incomplètement. Les composés iodés réagissent un peu plus facilement.

Le bromure de benzyle bromé $C^6H^4<^{Br\ (1)}_{CH^2Br\ (4)}$, à l'ébullition avec le cyanure de potassium, se transforme en cyanure de benzyle bromé :

$$C^6H^4<^{Br\ (1)}_{CH^2.CAz\ (4)}.$$

L'acide phénylbromacétique, à l'ébullition avec le cyanure de potassium, perd son brome et se transforme en acide diphénylsuccinique :

$$2C^6H^5.CHBr.CO^2H + 2CAzK = 2KBr + (CAz)^2 + \begin{matrix} C^6H^5.CH.CO^2H \\ | \\ C^6H^5.CH.CO^2H \end{matrix}.$$

Dans la série aromatique, les nitriles s'obtiennent généralement par l'intermédiaire des dérivés sulfoniques ; on les chauffe avec du cyanure de potassium pur ou avec du ferricyanure. On opère dans une atmosphère d'acide carbonique s'il est nécessaire; on isole le nitrile formé par distillation :

$$C^6H^4<^{SO^3K\ (1)}_{SO^3K\ (2)} + 2KCAz = C^6H^4<^{CAz}_{CAz} + 2SO^3K^2.$$

On peut aussi les obtenir en remplaçant AzH^2 par CAz à l'aide des combinaisons diazoïques.

Le benzonitrile s'obtient par exemple en ajoutant lentement et en remuant le chlorure du diazoïque dans la solution, chauffée à 90°, d'un cyanure double de cuivre et de potassium. Le cyanure double se prépare en versant 25 grammes d'une solution de cyanure de potassium à 96 0/0 dans une dissolution presque bouillante de 25 grammes de sulfate de cuivre dans 150 grammes d'eau.

Les chlorures et bromures d'acides réagissent aussi en les chauffant avec des cyanures métalliques. Ainsi :

$$CH^3.COCl + Ag.CAz = CH^3.CO.CAz + AgCl.$$

Sur l'obtention des nitriles d'acides, voir page 102; pour le remplacement de OH par CAz, page 183; pour la combinaison avec CAzH, page 172, et pour l'action de CAzCl, page 189.

Tandis que les cyanures alcalins, le ferrocyanure, le cyanure double de mercure et de potassium $Hg(CAz)^2 2KCAz$ et quelques autres, avec les composés halogénés, donnent principalement des nitriles; d'autres cyanures, tels que ceux d'argent et de zinc et d'autres analogues, forment principalement des isonitriles ou carbylamines. La réaction se fait en chauffant à 100°.

$$CH^3I + AgCAz = CH^3.AzC + AgI.$$

Pour obtenir les carbylamines, pour une molécule d'iodure, on prend deux molécules de cyanure d'argent, dont une sert à la formation d'une combinaison double avec l'isonitrile, que l'on décompose ensuite par l'eau et un cyanure alcalin.

On purifie la carbylamine par la distillation. Avec l'iodure d'isopropyle $(CH^3)^2CHJ$ et le cyanure d'argent, en outre de la carbylamine $(CH^3)^2CH.AzC$, on a comme produits secondaires le propylène C^3H^6 et l'acide cyanhydrique.

Les carbylamines s'obtiennent aisément par la réaction énergique de la potasse alcoolique sur un mélange de chloroforme et des sels des amines :

$$CHCl^3 + AzH^2.CH^3 + 3KHO = \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}\!\!\gg Az + 3KCl + 3H^2O.$$

C'est sur la formation des carbylamines qu'est fondée la réaction caractéristique du chloroforme.

Les combinaisons qui renferment les groupes $CO.CH^2.CO$ ou $CO.CHR.CO$ peuvent remplacer facilement l'hydrogène de ces groupes par le sodium, et les dérivés sodés qui se sont formés échangent leur métal avec l'un des groupes R, par l'action des composés halogénés de la série grasse, et dans certains cas de la série aromatique. L'éther acétyl-acétique, l'éther malonique et d'autres peuvent remplacer par R un ou deux atomes d'hydrogène.

La façon de procéder est la suivante : On ajoute à l'éther une quantité calculée de sodium dans le moins possible d'alcool absolu, et ensuite en refroidissant, s'il est nécessaire, la quantité théorique de composé halogéné ; enfin on termine la réaction, s'il est utile, en chauffant au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition de l'alcalinité de la liqueur. On chasse l'alcool, on lave le produit à l'eau pour enlever le sel halogéné, et l'on purifie par distillation l'éther formé.

Si l'on fait agir un chlorure d'acide sur un produit sodé, il faut opérer en solution dans l'éther. Pour la préparation de l'éther diacétylacétique, on dissout autant qu'il est possible de sodium, et on ajoute peu à peu la solution éthérée de chlorure d'acétyle $CH^3.COCl$, dont on prend une quantité correspondant au sodium dissous.

Pour obtenir les dérivés renfermant deux groupes R, il n'est pas toujours utile d'isoler le premier corps renfermant un seul groupe. Quant, à une molécule d'alcoolate, on a ajouté une partie calculée de la combinaison halogénée et que l'alcalinité a disparu, on peut ajouter de nouveau une molécule d'alcoolate et une molécule du corps halogéné.

Cette réaction est d'une grande importance dans la synthèse et s'applique dans beaucoup de cas.

Les dicétones qui contiennent $CO.CH^2.CO$ et les combinaisons qui ont $SO^2.CH^2.CO$ se comportent comme l'éther

acétylacétique envers les alcoylates et les combinaisons halogénées.

La condensation avec production de dérivés halogénés métalliques a lieu par l'action des composés organo-métalliques sur les combinaisons halogénées :

$$2\begin{matrix}CHBr\\ \|\\ CH^2\end{matrix} + (C^2H^5)^2Zn = 2\begin{matrix}CH.C^2H^5\\ \|\\ CH^2\end{matrix} + ZnBr^2,$$

$$C^6H^5.CHCl^2 + (CH^3)^2Zn = C^6H^5.CH(CH^3)^2 + ZnCl^2.$$

La réaction est si énergique que l'on est obligé de la modérer en diluant dans l'éther, le benzène, etc.

L'éther dichloré, avec le zinc-éthyle $Zn(C^2H^5)^2$, ne remplace qu'un atome de chlore et forme :

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\ \|\\ CH(C^2H^5)OC^2H^5\end{matrix};$$

pour remplacer le second, il faut chauffer en tube scellé.

Les chlorures d'acides réagissent très facilement avec les composés organo-métalliques en formant des cétones, résultat de l'action ultérieure des chlorures d'acides sur les produits formés en premier lieu par union directe. En résumé, la réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$2CH^3.COCl + Zn(CH^3)^2 = 2CH^3.CO.CH^3 + ZnCl^2.$$

Il faut, dès que l'opération est terminée, traiter par l'eau ou par un acide étendu, surtout quand il y a un excès de ZnR^2, sinon il peut se former des alcools tertiaires. Le mélange des corps doit être fait en refroidissant.

Les composés iodés, traités par le sodium (méthode Wurtz, 1855), se comportent presque tous suivant l'équation générale :

$$RI + R'I + Na^2 = R.R' + 2NaI.$$

Généralement, la réaction se fait moins facilement avec les composés chlorés et bromés.

Dans certains cas, en employant un mélange de composés halogénés, la réaction se fait séparément sur chacun d'eux ; ceci a particulièrement lieu quand les composés ne s'attaquent pas avec la même facilité.

Ainsi, en chauffant avec le sodium un mélange de bromure d'octyle et d'iodure d'éthyle, ce dernier se transforme entièrement en butane $C^2H^5.C^2H^5$ avant que la température ne soit assez élevée pour que le bromure d'octyle $C^8H^{17}Br$ soit attaqué ; aussi celui-ci se transforme-t-il entièrement en $C^8H^{17}.C^8H^{17}$.

Les corps qui contiennent plusieurs atomes d'halogènes se comportent comme ceux qui n'en renferment qu'un :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{matrix}Br_{(1)}\\Br_{(4)}\end{matrix}}_{\text{Dibromobenzène.}} + 2CH^3.CH^2.CH^2Br + 2Na^2 = C^6H^4\begin{matrix}C^3H^7{}_{(1)}\\C^3H^7{}_{(4)}\end{matrix} + 4BrNa.$$

En général, on fait agir le sodium sur la combinaison halogénée bien sèche mélangée avec de l'éther sec et sans alcool ; on refroidit, s'il est nécessaire, ou au contraire on chauffe sous une certaine pression de mercure. Le sodium doit être en excès. Avec les iodures secondaires, il peut se former des hydrocarbures non saturés ; mais il est facile de les séparer en agitant avec l'acide sulfurique.

Dans la série grasse, on opère de la même façon la synthèse des acides carboxyliques et de leurs éthers. On remplace quelquefois le sodium par de l'argent obtenu par l'action du zinc sur le chlorure d'argent. C'est ainsi qu'en chauffant l'acide β-iodopropionique avec de l'iodure d'éthyle et de l'argent à 150-180° on a l'acide valérianique :

$$CH^2I.CH^2.CO^2H + C^2H^5I + Ag^2 = CH^2(C^2H^5)CH^2.CO^2H + 2AgI.$$

L'acide β-iodopropionique seul donne avec l'argent l'acide adipique. Avec l'argent et $(C^6H^5)^2CCl^2$, on a la réaction :

$$2(C^6H^5)^2CCl^2 + 2Ag^2 = \begin{matrix}C(C^6H^5)^2\\\|\\C(C^6H^5)^2\end{matrix} + 4AgCl.$$

L'argent peut être remplacé par d'autres métaux. Ainsi la réaction :

$$\underbrace{C^6H^5Br}_{\text{Bromo-benzène.}} + \underbrace{CH^2.Cl.CO.OC^2H^5}_{\text{Chloracétate d'éthyle.}} - (Br + Cl) \;=\; C^6H^5.CH^2.CO.OC^2H^5,$$

se fait en chauffant avec le cuivre à 200°. Le bromobenzène C^6H^5Br réagit avec le chloroformiate d'éthyle $ClCO.OC^2H^5$ en chauffant avec l'amalgame de sodium à 1 0/0.

On constate également des condensations par enlèvement d'halogène à l'aide des cyanures alcalins (voir p. 191).

La condensation avec élimination d'un halogène a lieu dans certains cas sous l'action d'une solution alcoolique de soude. Ainsi le chlorure de benzyle paranitré donne le dinitro-stilbène :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases} AzO^2 & (4) \\ CH^2Cl & (1) \end{cases}}_{\text{Chlorure de benzyle paranitré.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} HC.C^6H^4.AzO^2 \\ \| \\ HC.C^6H^4.AzO^2 \end{matrix}}_{\text{Dinitro-stilbène.}}.$$

Comme exemple de condensation avec élimination d'un sel, on peut montrer la formation des cétones par distillation de certains sels ; ainsi la cétone ordinaire s'obtient d'après l'équation :

$$\begin{matrix} \boxed{MO} \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \begin{matrix} CH^3 \\ MO \end{matrix}\!\!>\!CO \;=\; \begin{matrix} MO \\ MO \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CO,$$

et la benzophénone, qui peut se préparer avec les benzoates :

$$C^6H^5\,\boxed{CO.OM + MO}\,CO.C^6H^5 \;=\; CO\!<\!\begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix} + CO\!<\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}.$$

La synthèse des acides aromatiques carboxyliques par la fusion d'un mélange d'un acide sulfonique aromatique et d'un formiate est également une condensation avec élimination d'un sel :

$$C^6H^5.SO^3M + HCO^2M \;=\; C^6H^5(CO^2M) + HMSO^3.$$

Condensation avec dégagement d'hydrogène.

La réaction exprimée par l'équation générale :

$$R.H + R.H + O = R.R + H^2O,$$

a lieu souvent dans la série aromatique.

Le benzène, par exemple, entre autres produits, donne le diphényle, quand on fait passer ses vapeurs dans un tube de fer chauffé au rouge et rempli de pierre ponce. On peut expliquer par la formation de diphényle l'obtention d'une certaine quantité d'acide benzoïque dans l'oxydation du benzène à l'aide du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. La naphtaline, par les mêmes réactifs, donne du dinaphtyle $C^{10}H^7.C^{10}H^7$.

La diméthylaniline, dissoute dans l'acide sulfurique et oxydée par l'oxyde de plomb, se transforme en tétraméthylbenzidine :

$$\begin{matrix} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{matrix}$$

Le phénol, par oxydation avec le permanganate de potasse, donne le diphénol symétrique :

$$\begin{matrix} C^6H^4.OH \\ | \\ C^6H^4.OH \end{matrix}$$

La résorcine et l'hydroquinone fondue avec les alcalis se transforment en :

$$\begin{matrix} C^6H^3(OH)^2 \\ | \\ C^6H^3(OH)^2 \end{matrix}$$

Les autres phénols, oxy-aldéhydes et oxy-acides de la série aromatique se comportent d'une façon semblable. La vanilline, avec une solution chaude de chlorure ferrique, donne la divanilline (1)

$$[C^6H^2(COH)(OCH^3)OH^2]^2.$$

(1) A. Dianine, *Transformation des phénols en diphénols par oxydation* (dissertation pour le grade de « magister de chimie »). Saint-Pétersbourg, 1880. (En russe.)

Une solution aqueuse de vanilline donne une coloration d'un bleu violet avec le perchlorure de fer; si l'on chauffe, la divanilline se dépose sous forme d'une matière blanche cristalline, difficilement soluble dans les solvants ordinaires, mais facilement dans les alcalis.

L'acide gallique, oxydé par l'oxyde d'argent, l'acide arsénique, donne l'acide :

$$\begin{matrix} C^6H(OH)^3CO^2H \\ | \\ C^6H(OH)^3CO^2H \end{matrix}$$

Dans certains cas, on peut enlever l'hydrogène indirectement. Ainsi l'iode, agissant sur le produit sodé des combinaisons qui renferment le groupe $CO.CH^2.CO$, enlève le sodium, et il se produit une condensation :

$$2\left[\begin{matrix} CH^3.CO.CHNa \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}\right] + I^2 = \begin{matrix} CH^3.CO.CH.CO.OC^2H^5 \\ | \\ CH^3.CO.CH.CO.OC^2H^5 \end{matrix} + 2NaI.$$

Cette réaction se fait en dissolvant le produit sodé dans l'éther, et ajoutant une quantité théorique d'une solution concentrée d'iode dans l'éther.

Condensation avec dégagement d'eau et d'hydrogène.

Cette réaction se passe dans la méthode très importante de Skraup : formation de quinoléine et de ses dérivés en chauffant avec de la glycérine et l'acide sulfurique différentes combinaisons amidées (1).

La quinoléine s'obtient dans la distillation sèche du produit de condensation de l'acroléine avec l'aniline :

$$\underbrace{C^6H^5.Az=CH.CH=CH^2}_{\text{Produit de condensation.}} ? \quad \underbrace{C^6H^4\begin{matrix} Az=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}}_{\text{Quinoléine.}},$$

(1) Voir la monographie de LIOUBAVINE, dont le titre est indiqué p. 183.

et l'on sait que l'acide sulfurique sur la glycérine peut donner de l'acroléine. Dans la réaction de Skraup, on peut admettre l'enlèvement de l'hydrogène au produit de condensation (avec perte d'eau) de l'acroléine avec les combinaisons amidées. L'hydrogène qui se dégage peut agir d'une façon réductrice ; aussi ajoute-t-on au mélange une matière oxydante, nitrobenzène ou mieux nitrophénate de sodium.

Le procédé général d'obtention des quinoléines consiste à chauffer pendant quelques heures au réfrigérant ascendant les combinaisons amidées avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et du nitrobenzène. On chasse l'oxydant par la vapeur d'eau ; on rend la liqueur alcaline et on enlève la base libre soit par la vapeur d'eau, soit par l'éther.

Presque toutes les combinaisons aromatiques amidées donnent des dérivés de la quinoléine, si elles renferment de l'hydrogène non remplacé en *ortho* par rapport au groupe AzH^2.

Condensation avec dégagement de CO^2.

La formation des cétones (voir p. 196) rentre dans cette condensation ainsi que beaucoup d'autres cas.

L'acide sulfurique sur l'acide malique donne l'acide cumalique $C^6H^4O^4$:

$$2C^4H^6O^5 - 2H^2O - 2H^2 - 2CO^2 = C^6H^4O^4 = C^5H^3O^2.CO^2H.$$

L'acide cumalique $C^5H^3O^2.CO^2H$ peut être considéré comme un produit de condensation de l'aldéhyde malonique.

L'acide tartrique, par la distillation sèche ou l'action de l'acide chlorhydrique à 180°, donne l'acide pyrotartrique :

$$2C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3CO^2 + 2H^2O.$$

L'acide oxalique, réduit par l'amalgame de sodium, donne l'acide désoxalique :

$$\underbrace{3C^2H^2O^4 - CO^2 - O^2}_{\text{Ac. oxalique.}} = C^5H^6O^8 = \underbrace{\begin{matrix} HO.C(CO^2H)^2 \\ | \\ HO.CH.CO^2H \end{matrix}}_{\text{Ac. désoxalique.}}$$

L'électrolyse des acides de la série grasse s'effectue avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, en même temps qu'il y a condensation des groupes carburés qui font partie du radical de l'acide. L'électrolyse des sels de l'acide valérique $C^5H^{10}O^2$ donne l'octyle C^8H^{18}.

Polymérisation.

Quelquefois la polymérisation est le résultat d'une complication indirecte de la molécule ; dans d'autres cas, le résultat d'une série de réactions consécutives, et dans d'autres encore, le produit de la condensation directe. Ce dernier cas a lieu le plus souvent sous l'action d'une haute température sur les corps non saturés : l'acétylène donne le benzène ; le valérylène et l'isoprène C^5H^8 donnent le terpène $C^{10}H^{16}$; les terpènes eux-mêmes se transforment en $C^{20}H^{32}$, etc. Le styrol avec le temps se transforme en son polymère, le métastyrol.

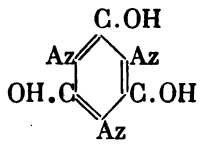
Certains corps produisent la polymérisation par leur présence. Les terpènes se polymérisent sous l'influence du fluorure de bore, du trichlorure d'antimoine, etc.

La polymérisation de l'acide cyanique en acide cyanurique (1) est le résultat d'une condensation indirecte, l'azote

---

(1) L'action, sur le phénylcyanate $CAz.OC^6H^5$, de la triéthylphosphine $P(C^2H^5)^3$ est intéressante ; il suffit d'une goutte de cette dernière pour transformer une grande quantité de phénylcyanate en éther cyanurique $C^3H^3(OC^6H^5)^3$.

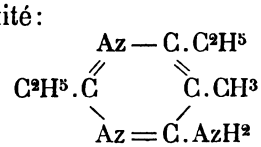
reliant les éléments entre eux. La structure de l'acide cyanurique est :



On admet une formule analogue pour la cyanphénine, le polymère du benzonitrile $(C^6H^5.CAz)^3$, qui se forme non seulement par l'action du sodium sur le benzonitrile, mais aussi dans l'action du sodium sur la solution éthérée d'un mélange de $C^3Az^3Cl^3$ et du bromobenzène C^6H^5Br.

$$3C^6H^5Br + C^3Az^3Cl^3 + 3Na^2 = (C^6H^5)^3C^3Az^3 + 3NaCl + 3NaBr.$$

Un cas tout différent est présenté par la polymérisation des nitriles de la série grasse, sous l'action du sodium métallique : il y a alors condensation directe. Les nitriles polymérisés se trouvent voisins des dérivés pyrimidiniques (1), qui s'obtiennent par la condensation des amidines avec l'éther acéto-acétique. La cyanéthine, par exemple, a pour formule, selon toute probabilité :



On a aussi obtenu un nitrile double $C^6H^{10}Az^2$, intermédiaire entre le propionitrile et la cyanéthine :

---

(1) I. Ponomareff, *Sur la constitution de l'acide cyanurique*. Odessa, 1885. (En russe.)

CHAPITRE IX

ISOMÉRISATIONS

(Déplacement des atomes dans la molécule.)

Il arrive quelquefois qu'une substance se transforme en une autre isomérique au point de vue de la composition centésimale, soit par la réaction même qui donne naissance à la première, soit par quelque autre action. Ce déplacement des atomes combinés dans la molécule peut s'expliquer ou par le fait de réactions successives, ou par l'existence d'une forme plus stable dans laquelle tous les autres isomères tendent à se transformer (1). Cette dernière supposition a été employée pour expliquer la tendance qu'ont différents carbures à se transformer en leur isomère de structure symétrique ; par exemple, les butylènes en :

$$CH^3.CH{=}CH.CH^3.$$

---

(1) A. ELTEKOFF, *Transformations moléculaires dans les carbures de la série éthylénique et dans les alcools saturés* (dissertation pour le grade de « magister de chimie »). Karkoff, 1884. (En russe.) Voir aussi les thèses de G. GOUSTAVSONN et I. PONOMAREFF citées p. 58 et 201.

Dans quelques cas, la présence de certains groupes dans une molécule peut être la cause de son isomérisation. Ainsi Vidmann et Fileti ont montré certaines régularités. Si, dans les dérivés du benzène, le groupe $CH^2.CH^2.CH^3$ se trouve en position *para* par rapport à CH^3, l'oxydation de ce dernier groupe (changement en $CH^2.OH$, COH, CO.OH) est accompagné de la transformation du groupe $CH^2.CH^2.CH^3$ en $CH(CH^3)^2$. Inversement la réduction des groupes $CH^2.OH$, COH, CO.OH en CH^3 transforme $CH(CH^3)^2$ en $CH^2.CH^2.CH^3$.

Mais ce fait, ainsi que la transformation du bromure de propyle $CH^3.CH^2.CH^2Br$ en isopropyle $(CH^3)^2CHBr$ par l'action du bromure d'aluminium, la formation de l'alcool butylique secondaire à la place du normal (voir p. 25), et du tertiaire à la place de l'alcool isobutylique (voir p. 20), peuvent s'expliquer plus facilement par des fixations et enlèvements successifs, et réciproquement.

L'isomérisation des hydrocarbures acétyléniques, quand on les chauffe avec les alcalis en solution alcoolique, a lieu réellement, comme l'a montré Favorsky (1), par fixation et enlèvement d'alcoolate. Ainsi l'éthyl-acétylène $CH^3.CH^2{\equiv}C.CH$, chauffé à 170° avec une solution alcoolique de potasse caustique, donne du diméthylacétylène $CH^3.C{\equiv}C.CH^3$.

On peut expliquer aussi différents cas d'isomérie qui ont été signalés plus haut (voir p. 89 et 169).

Le durol ou tétraméthylbenzène symétrique $C^6H^2(CH^3)^4$, par l'action de l'acide sulfurique, se transforme en tétraméthylbenzène voisin $C^6H^2(CH^3)^4$. Il y a dans ce cas formation de réactions successives, car en même temps que des acides sulfoniques de ces deux hydrocarbures et du triméthylbenzène, on obtient encore de l'hexaméthylbenzène $C^6(CH^3)^6$.

Le tribromophénol bromé $C^6H^2Br^3.OBr$ (voir p. 56), chauffé à 180°, avec de l'acide sulfurique concentré, se transforme en son isomère, le tétrabromophénol $C^6HBr^4.OH$.

Les combinaisons $C^nH^{2n}Br^2$, chauffées avec de l'eau et de l'oxyde de plomb, donnent, en même temps que les glycols ou les oxydes, des aldéhydes et des cétones. On peut expliquer certains de ces cas par une fixation d'eau sur les produits acétyléniques se formant d'abord (voir p. 12). Ainsi le bromure d'éthylène se change en aldéhyde.

La transformation du bromure de triméthyl-éthylène

$$\begin{matrix}(CH^3)^2CBr\\ |\\ CH^3.CHBr\end{matrix} \quad \text{en la cétone} \quad \begin{matrix}(CH^3)^2CH\\ |\\ CH^3.CO\end{matrix},$$

(1) *Journ. soc. phys.-chim. russe.*, **19**, 414 et 553; **20**, 518.

peut aussi s'expliquer par fixation d'eau sur l'alcool non saturé,

$$\begin{matrix}(CH^3)^2C\\ \|\\ CH^3.C.OH\end{matrix}$$

qui prend d'abord naissance, et ensuite enlèvement d'eau. Mais on ne peut pas donner la même explication de la transformation du bromure de diisopropyle,

$$\begin{matrix}(CH^3)^2CBr\\ |\\ (CH^3)^2CBr\end{matrix}$$ en la cétone $$\begin{matrix}(CH^3)^3C\\ |\\ CH^3.CO\end{matrix}.$$

La transformation de $\begin{matrix}C^6H^5.CH\\ |\\ CH^2\end{matrix}\!\!>\!O$ en $C^6H^5.CH^2.CHO$ par ébullition avec une solution à 20 0/0 d'acide sulfurique, ou par l'action du chlorure d'acétyle et de benzoyle $CH^3.COCl$ et $C^6H^5.COCl$, est aussi une fixation et un enlèvement d'eau.

De même $\begin{matrix}C^6H^5.CH\\ |\\ C^6H^5.CH\end{matrix}\!\!>\!O$, à 200° avec l'acide sulfurique étendu, se transforme en $(C^6H^5)^2CH.CHO$.

L'α-benzènepinacoline $\begin{matrix}(C^6H^5)^2C\\ |\\ (C^6H^5)^2C\end{matrix}\!\!>\!O$ se transforme en β-benzènepinacoline (1) $(C^6H^5)^3C.CO.C^6H^5$ quand on la chauffe à 150° avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique.

Les composés renfermant de l'azote donnent souvent lieu à des isomérisations.

Quand on chauffe le cyanate d'ammoniaque, il donne l'urée (2); les dérivés de substitution de l'urée et les thiourées s'obtiennent de même.

---

(1) A. Zagoumenny, *Sur les pinacones et pinacolines aromatiques* (dissertation pour l'obtention du grade de « magister de chimie »). Saint-Pétersbourg, 1881. (En russe.)

(2) Cette synthèse de l'urée peut être envisagée comme la dissociation du cyanate d'ammoniaque en acide cyanique CO=AzH et ammoniaque, qui ensuite se recombinent d'une façon différente :

$$CO{=}AzH + AzH^3 = CO{<}\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}.$$

Inversement, l'urée, chauffée en tube scellé avec de la potasse alcoolique, donne de l'acide cyanique et de l'ammoniaque.

Les éthers du véritable acide cyanique, chauffés à 200-210°, se transforment en éthers isocyaniques.

Les phénylhydrazines (voir p. 161), quand on les chauffe, donnent les pyrazolines (voir p. 44).

$$\begin{matrix} CH.CH{=}CH^2 \\ \| \\ Az.AzH.C^6H^5 \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} CH.CH^2.CH^2 \\ \| \quad\quad | \\ Az\text{———}Az.C^6H^5 \end{matrix}.$$

Les isonitriles (voir p. 192), chauffés longtemps, se changent en nitriles. Ainsi :

$$C^6H^4\begin{matrix} CH \\ \| \\ Az \end{matrix}$$

chauffé au-dessus de 200°, se change en $C^6H^5.CAz$.

Les cétoximes aromatiques (voir p. 75), par l'action de différents agents, donnent les anilides isomères avec eux ; l'oxime de la benzophénone $(C^6H^5)^2C{=}Az.OH$, dissoute dans l'acide acétique, par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, se transforme en benzanilide $C^6H^5.CO.AzH.C^6H^5$.

Les composés azoxy donnent des oxy-azo par l'acide sulfurique :

$$\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ | \quad\quad O \\ C^6H^5.Az \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} C^6H^5Az \\ \| \\ HO.C^6H^4.Az \end{matrix}.$$

L'isomérisation, dans ce cas, peut être considérée comme le résultat de la réaction entre l'hydrate de diazobenzène $C^6H^5Az{=}Az.OH$, ou plus exactement son sulfate, et le phénol $C^6H^5.OH$, formé par la décomposition de l'azoxybenzène par l'acide sulfurique.

Les combinaisons diazo-amidées, par exemple :

$$C^6H^5.Az{=}Az.AzH.C^6H^5,$$

se changent en amido-azo :

$$C^6H^5.Az = Az.C^6H^4AzH^2$$

par un refroidissement prolongé de leurs solutions, mais plus

facilement par l'action du chlorhydrate d'aniline $C^6H^7Az.HCl$.

$$C^6H^5Az=Az.AzH.C^6H^5 + C^6H^5.AzH^2.HCl$$
$$= C^6H^5Az=Az.C^6H^4.AzH^2 + C^6H^5.AzH^2.HCl.$$

Il se forme sans doute d'abord du chlorure de diazobenzène $C^6H^5.Az=Az.Cl$ et de l'aniline $C^6H^5.AzH^2$, qui réagissent ensuite.

Quand on chauffe les amines secondaires aromatiques elles se transforment en primaires; les tertiaires en secondaires, etc. Ainsi l'iodométhylate d'aniline diméthylée $C^6H^5.Az(CH^3)^3I$, à 220-230°, donne l'iodhydrate de toluidine diméthylée,

$$CH^3.C^6H^4.Az(CH^3)^2HI;$$

cette dernière, chauffée plus haut, fournit l'iodhydrate de xylidine méthylée $(CH^3)^2C^6H^3.AzH(CH^3)HI$, et à 335° on arrive à l'iodhydrate de triméthylamidobenzène $(CH^3)^3C^6H^2.AzH^2.HI$.

L'isomérisation peut s'expliquer par une dissociation du dérivé ammoniacal et l'action de RI sur le composé. Le groupe R se met en *ortho* (1.2) ou en *para* (1.4) par rapport à l'azote, mais jamais en *méta* (1.3).

Les composés de la pyridine se comportent de la même façon quand on les chauffe; l'iodo-éthylate de pyridine $C^5H^5Az.C^2H^5I$, porté à 320° quelques heures, se transforme en iodhydrate d'éthylpyridine $C^5H^4(C^2H^5)Az.HI$. Cette méthode s'applique pour l'obtention des homologues de la pyridine (Ladenbourg).

L'isomérisation offre un moyen de synthèse des dérivés diamidés en partant des hydro-azo (1). Ainsi l'hydrazobenzène,

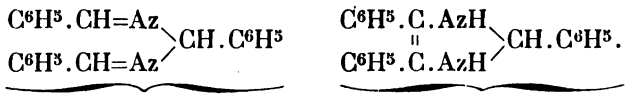
$$C^6H^5.AzH$$
$$|$$
$$C^6H^5.AzH$$

sous l'influence des acides donne la benzidine :

$$C^6H^4.AzH^2$$
$$|$$
$$C^6H^4.AzH^2$$

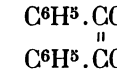
(1) Quelquefois l'action des réducteurs énergiques sur les azo dans des hydro-azo, qui s'isomérisent de suite.

De même les hydramines, chauffées à 130°, ou par l'ébullition avec la potasse, se transforment en un noyau stable :



Hydrobenzamide. Amarine.

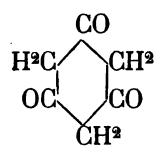
Un fait intéressant est la transformation réciproque par la chaleur des deux isomères du dichlorotolane, fondant à 63° et 143° :



On ne peut expliquer cette isomérisation, ainsi que quelques autres (acide fumarique, maléique, etc.), qu'en considérant les atomes de la molécule dans l'espace, et en admettant avec Wislicénus que l'un des isomères est plan-symétrique et l'autre axal-symétrique (1).

Dans ces cas, comme le dichlorotolane, où deux corps différents sont représentés par une même formule, on dit qu'il y a *tautomérie*. Lorsque, comme nous l'avons vu, un seul et même corps se décompose différemment sous l'influence des divers agents chimiques, une seule formule ne suffit pas à expliquer ces dédoublements ; il faut deux formules avec différentes dispositions des atomes d'hydrogène dans la molécule. Ainsi, l'éther acétyl-acétique $CH^3.CO.CH^2.CO^2R$, dans certaines circonstances, se comporte comme une combinaison ayant pour formule $CH^3.C(OH)=CH.CO^2R$.

La phloroglucine (trioxybenzène 1.2.4) se comporte quelquefois comme une tricétone



(1) *Bull. soc. chim.* (1888), **49**, 457.

Les substances non actives optiquement (mais renfermant un atome de carbone asymétrique) peuvent être transformées en différents isomères par telle ou telle décomposition. La simple cristallisation des sels suffit quelquefois, comme dans les cas des acides tartrique, malique, phénylglycolique, etc. De même l'α-propylpyridine artificielle (son sel) donne un isomère qui dévie à droite la lumière polarisée.

Ce dédoublement amène la disparition d'un ou plusieurs isomères mélangés ensemble, et dont les divers pouvoirs rotatifs s'annulent réciproquement quand ils sont réunis.

Le dédoublement peut avoir lieu sous l'influence de certains micro-organismes qui détruisent l'un des isomères. Ainsi, avec l'alcool amylique $CH(CH^3)(C^3H^7)OH$, on obtient à l'aide de moisissures un alcool lévogyre. L'acide glycérique,

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH, \end{array}$$

se comporte de même.

Avec la conicine, on ne peut pas obtenir par cette méthode les isomères actifs optiquement, à cause de son action vénéneuse sur les organismes inférieurs.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

ACÉTALS, 9, 144, 194.
ACÉTYLACÉTIQUE (Éther), 74, 184, 191.
ACIDES DICARBOXYLIQUES. — *Transformations:* en anhydrides 100; — en amides et amides acides substituées, 156.
— MONOCARBOXYLIQUES. — *Préparations:* par l'oxydation des hydrocarbures, 2, 3, 4; — des alcools, 8; — des aldéhydes, 9; — par les amides, 29; — les anilides, 132; — les alcoolates, 167; — les hydrocarbures et les dérivés organométalliques, 168, 169; — par la décomposition des acides cétoniques, des cétones et des dicétones, 129; — par la condensation d'un chlorure d'urée avec un hydrocarbure. 189. — *Synthèses:* par l'intermédiaire de l'éther acétylacétique et de ses homologues, 193. — *Transformations:* en aldéhydes, alcools et hydrocarbures, 32; — en hydrocarbures, 32, 108; en amides, 80; — en thio-acides, 83; — en acides sulfoniques, 87; — en amides substituées, 155. — *Condensations:* avec les acides, 183; — les aldéhydes, 177; — les hydocarbures, 182; — les phénols, 183. — Dérivés chlorés de substitution, 54, 131. — Transformation en hydrocarbures substitués, 101. — Ioduration, 54. — Nitration, 70. — Oxydation, 17. — Réduction, 32. — Électrolyse, 200.
— POLYBASIQUES. — Transformation en acides d'atomicité moindre, 108.
— NON SATURÉS, 177. — *Transformations:* en acides saturés, 48; — en oxy-acides, 121. — Oxydation, 13.
— AMIDÉS. — Préparation avec les amides (des acides bibasiques), 27; — avec les sels ammoniacaux acides, 101. — avec les imides, 123. — Transformation en imides, 123.
— AMIDÉS SUBSTITUÉS, 156.
— IODÉS. — Décomposition de leurs sels, 97. — Synthèse des acides, 195.
— CARBAMIQUES SUBSTITUÉS, 137.
ALCOOLATES, 90. — *Transformations:* en éthers, 143; — en éthers vrais, 145; — en acides, 167.
ALCOOLS. — *Préparations:* par les dérivés chlorés, 20; — par les dérivés amidés, 25; — par les acides, 32; — par les aldéhydes, 33. — *Transformations:* en amines, 80, 154; — en imido-éthers, 139; — en hydrocarbures, 182; — en éthers azoteux, 66. — Enlèvement d'eau, 97. — Oxydation, 8. — Préparation des dérivés substitués, 131. — Chloruration, 55. — *Combinaisons:* avec l'acide cyanique et les éthers iso-cyaniques, 136; — avec les sulfo-cyanates, 137.
— SECONDAIRES. — *Préparations:* avec les cétones, 35; — les aldéhydes, 172; — les éthers formiques et acétiques, 173. — Oxydation, 7.
— TERTIAIRES, 174. Oxydation, 14.
— POLYATOMIQUES, 13, 170. — Oxydation, 15. (Voir GLYCOLS et GLYCÉROLS.)
— NON SATURÉS. — *Transformations:* en glycérols, 12; — en alcools saturés, 43.
— ALDÉHYDES. (Voir OXY-ALDÉHYDES.)
ALDÉHYDES. — *Préparations:* par l'oxydation, 2, 8; — par la décomposition des éthers simples, 36; — par la décomposition des acides hydroxylés, 130; — par l'isomérisation des oxydes, 203; — à l'aide des acides, des anhydrides et des chlorures d'acides, 32; — à l'aide des hydrocarbures de la série acétylé

nique, 120; — à l'aide des phénols, 167. — *Transformations :* en alcools, 33; — en alcools diatomiques, 170; — en alcools secondaires, 172; — en amines, 34; — en hydrocarbures, 34, 107, 180; - en acides, 9; — en combinaisons isonitrosées, 75; — en thio-aldéhydes, 83; — en dérivés des dihydrates, 136, 157, 172; — en combinaisons sulfoniques, 124; — en dérivés de l'ammoniaque et des amines, 124, 157; — en aldéhydines, 157; — en quinoxalines, 158. — *Polymérisations:* 136. — Transformation en aldol, 171, 175. — Condensation avec les combinaisons amidées, 157; — avec la phénylhydrazine, 161; — avec les mercaptans et les acides thioglycoliques, 151. — Nitration, 70. — Chloruration, 56.

— NON SATURÉES. Transformation en aldéhydes saturées, 43.

— AMMONIAQUES, 124, 157. — *Transformations :* en dérivés pyridiques, 104; — en nitriles des acides α-amidocarboxyliques, 183.

ALDÉHYDINES, 157.

ALDÉHYDIQUES (Alcools). (Voir OXYALDÉHYDES.)

— (Acides), 8. — Transformation en dérivés isonitrosés, 76.

ALDOL, 171, 176.

ALDOXIMES. — *Transformations :* en acides cétoniques, 28; — en nitriles, 103; — en dérivés des acides, 144.

AMIDES des acides monobasiques, 78, 80. — *Préparations :* avec les anhydrides, 134; — les sels ammoniacaux, 101; — les nitriles, 122. — *Transformations :* en acides, 27; — en thio-amides, 83; — en nitriles, 102; — en sels ammoniacaux, 123; — en éthers, 149; — en hydrazines substituées, 161. — Réduction, 33.

— SUBSTITUÉES, 155, 156, 189.

— des acides bibasiques, 16. — Transformation en acides amidés, 27.

— des acides cétoniques, 27. — Transformation en acides, 27.

— des acides sulfoniques, 28, 79. — Transformation en acides, 28.

AMIDÉES (Combinaisons). — Préparation par les dérivés nitrés, 45, 47. — *Transformations :* en acides sulfoniques, 87, 88; — en dérivés nitrés, 77; — en guanidines substituées, 153; en couleurs azoïques, 140; — en combinaisons azoïques, 164; — en dérivés de la quinoléine, 198. — Oxydation, 4. — Décomposition des azotites, 25, 39. — Nitration, 69. — Préparation des anilides, 153. — Réaction avec les α-oxy-nitriles, 154. — Formation des diazo-amido, 162.

AMIDINES. — Préparation avec les éthers amidés, 134; — les amido-anilides, 102; — les nitriles, 124.

— SUBSTITUÉES. — Préparation avec les nitriles, 139; — les anilides, 158; — les amines, 161.

AMIDO-AZOÏQUES, 163.

AMIDO-AMIDES, 78. — Action de Az^2O^3, 26.

AMIDO-ANILIDES. — Transformation en amidines, 102.

AMIDO-ACIDES. — Préparation avec les dérivés halogénés des acides, 78; — avec les acides non saturés, 125. — Transformation en amines, 109. — Réaction avec les combinaisons halogénées, 152. — Nitriles correspondants, 80, 183.

AMINES. — *Préparations :* avec les nitriles, 43; — les nitrosamines, 38; — les oximes, 44; — les composés nitrosés, 45; — les alcools, les phénols, les cyanhydrines des dihydrates, 80; — les urées composées, 113; — les acides amidés, 109; — les dérivés halogénés, 76. — *Transformations:* en nitriles, 11; — en hydrocarbures, 39; — en azoïques, 164; — en thio-urées substituées, 159; — en urées bisubstituées, 139, 158, 160; — en cyanamides, 153; — en guanidines bisubstituées, 153; — en diazoïques amidés, 162; — en amides substituées, 155, 156. — Réaction avec les corps qui renferment du soufre, 159. — Réaction avec les halogènes, 56. — Décomposition des azotites, 25.

— SECONDAIRES, 152, 160. — Transformation en urées substituées, 153.

— TERTIAIRES, 152. — Transformation en dérivés de l'ammonium, 141. — Condensation avec les dérivés chlorés, 188.

AMMONIUMS SUBSTITUÉS. — Préparation avec les amines tertiaires, 141. — Transformation des dérivés halogénés en hydrates, 141. — Formation des carbylamines, 192.

ANHYDRIDES des acides, 131, 134, 146, 148. — *Transformations :* en aldéhydes, 32; — en amides, 134; — en acides 138; — en éthers, 148; — en amides, 166; — en hydrazines, 161.

— des alcools, 63, 97, 98.

— des acides bibasiques, 100. — Transformation en éthers, 135.

— des acides hydroxylés, 98.

— des acides polyatomiques, 121.

ANHYDRIDES ACIDES, 121.

ANILIDES. — *Préparations :* avec les combinaisons amidées et les chlo-

rures d'acides, 153 ; — les amides, 155 ; — par l'isomérisation des cétoximes, 205. — *Transformations :* en nitroso-anilides, 67 ; — en amidines substituées, 158. — Décomposition, 132.

Azoïques (Composés). — *Préparations :* par l'oxydation des amines (4), 165 ; — par les composés hydrazoïques, 11, 48; — par les azoxy, 42; — par les dérivés nitrés, 166 (131); — par les hydrazines, 165; par les diazoïques, 140, 163. — *Transformations :* en hydrazoïques, 44; en diamines, 44. — Oxydation, 19.

— (Couleurs), 140.

Azoxy (Composés) par les dérivés nitrés, 165. — Transformation en dérivés azoïques et hydrazoïques, 42. — Isomérisation des azoxy, 205.

Azoteux (Éthers), 65, 73.

— alcoylés (Acides), 72.

B

Bromures d'acides, 64.

Bromés (Dérivés). — Fixation de Br sur les combinaisons non saturées, 117; — et H Br, 120. — Préparation avec les diazoïques perbromés, 61. — Transformation en dérivés iodés, 59. — Action sur les hydrazines substituées, 161.

— (Acides). Préparation avec les oxyacides, 64.

C

Carbylamines. (Voir Isonitriles.)

Carboxylcétoniques (Acides), 198, voir éthers acétylacétiques.

Cétones. — *Préparations :* par oxydation, 5 ; — par les acides cétoniques, 110; — par les hydrocarbures de la série acétylénique, 120; — par les dicétones, 128; — par les acides α-hydroxylés, 129; — par les chlorures d'acides, 189, 194; — par les sels d'acides, 196; — par la fixation de CO, 168 ; — par la condensation des acides avec les hydrocarbures et les acides, 182, 183 ; — par l'isomérisation des oxydes, 204. — *Transformations :* en hydrocarbures, 35, 107 ; — en alcools, 34; — en alcools diatomiques, 171 ; — en composés isonitrosés, 76 ; — en acides cétoximiques, 75; — en thio-cétones, 83; — en cyanhydrines des dihydrates, 172; — en alcools tertiaires non saturés, 174. — *Combinaisons :* avec la phénylhydrazine, 161 ; — les mercaptans, 151 ; — les acides thio-glycoliques, 151 ; — les cétones, les aldéhydes, les acides, les amines, 175. — Nitration, 70. — Oxydation, 16, 17.

Cétoniques (Acides). — *Préparations :* par les nitriles, 192 ; — les amides, 28 ; — les aldoximes, 28 ; — les acides bibasiques, 100 ; — par condensation, 183. — *Transformations :* en acides hydroxylés, 35 ; — en isonitriles, 76 ; — en cétones, 110 ; — en acides carboxyliques, 129 ; — en dérivés de la phénylhydrazine, 164. — Oxydation, 18. — Décomposition, 128. (Voir Acides hydroxylés.)

— (Alcools). — Réduction, 37. (Voir Oxycétones.)

Cétoximes, 75. — Transformation en anilides par isomérisation, 206.

Cétoximiques (Acides), 75.

Chlorés (Dérivés). — *Préparations :* par la fixation de Cl, 17 ; de HCl, 119 ; — de HOCl, 126. — Transformation en dérivés bromés, iodés et fluorés, 57. (Voir Dérivés halogénés.)

Chlorures d'acides, 63. — *Transformations :* en acides, 24 ; — en aldéhyde, 32 ; — en bromures d'acides, 58 ; — en hydrazines substituées, 161 ; — en alcools tertiaires, 174 ; en cétones, 188 ; en anhydrides d'acides, 146. — *Réactions :* avec les oximes, 144 ; — les cyanures métalliques, 192 ; les dérivés amidés, 153.

Transformations : en acides, 24 ; — en acides sulfinés et mercaptans, 38 ; — en sulfones, 151. — Réaction avec les amines, 153.

Cyanamides substituées, 153.

Cyanhydrines de dihydrates, 171. — Transformation en amines, 155.

D

Diamides. — Transformation en imides, 105.

Diamines. — *Préparations :* par les pyrazols, 44 ; — les azoïques, 4 ; — les hydrazoïques, 206 ; — les aldéhyques ammoniaques, 157. — *Transformations :* en imines, 105 ; — en phénazines, 154. — Réaction avec les chlorures d'acides, 102. (Voir Amines et Amides.)

DIAZO-AMIDO, 41, 162. — Transformation en dérivés halogénés, 60. — Isomérisation avec les amido diazoïques, 163, 205.
DIAZOÏQUES (Acides), 103. — *Transformations:* en acides, 29; — en dérivés halogénés des acides, 61.
— (Dérivés) : des phénols et des acides sulfoniqnes, 87, 103; — des combinaisons amido-sulfoniques (transformation en couleurs azoïques), 140. — *Transformations:* en hydrocarbures, 40; en hydrazines, 45; — en dérivés de substitution halogénés, 61; — en éthers, 150; — en dérivés de la phénylhydrazine, 167. — Réaction avec les phénols, 164. — Perbromures, 61.
DICÉTONES. — Décomposition, 128. — Action sur les alcoolates, 193.
DIHYDRATES, 80, 99, 135. — Leurs éthers, 145, 149. — Combinaisons sulfurées correspondantes, 151.
DINITRÉS (Combinaisons), 72. — Oxydation, 4.
DISULFURÉES (Combinaisons), 151.
DITHIO-CARBAMIQUES (Acides). — *Transformations :* en thio-urées substituées, 106; — en sulfocyanates, 106.
DITHIO-CARBOXYLIQUES (Acides), 31.

E

ÉTHERS, 9, 135. — *Préparations :* par les dérivés halogénés, 142, 144; — par les alcoolates et les phénates, 143. — Décomposition, 130, 133.
— ACÉTYLACÉTIQUE et homologues, 183, 193, 198.
— des phénols, 89, 143, 149.
— de l'acide carbonique, 145.
— des dihydrates. (Voir ACÉTALS.)
— des acides diazoïques, 103.
— des acides cétoniques, 164. — Saponification, 131.
— des acides nitrés. Saponification, 131.
— IMIDÉS. — Préparation avec les nitriles, 138. — *Transformations:* en éthers d'acides, 28; — amidines, 134. — Formation des ortho-éthers, 149.
— ORDINAIRES. — Décomposition, 36, 130, 133.
— VRAIS. — *Préparations:* avec les chlorures d'acides, 145; — les anhydrides, 135, 148; — les acides 148; — les sels des acides 146; — les amides, 149. — Transformation en amides, 78. — Décomposition par fixation d'eau, 130; — d'ammoniaque, 133.
— des acides sulfoniques, 145.
— des thio-acides, 145.
— THIO-AMIDÉS. — Préparation par les nitriles, 138.

F

FORMIAMIDES SUBSTITUÉES, 123.

G

GLUCOSES, 161.
GLUCOSIDES, 132.
GLYCOLS. — *Préparations :* avec les carbures non saturés, 12, 13, 120; — avec les dérivés chlorés, 22; — avec les aldéhydes et les cétones, 170. — Transformation en anhydrides (oxydes), 99.
GLYCÉROLS, 12.
GUANIDINES. — *Préparations :* avec les thio-urées, 82; — la cyanamide et ses dérivés, 140; — les amines et CAzCl, 153.

H

HALOGÉNÉS (Dérivés), 26, 52. — *Préparations:* avec les combinaisons amidées, 60; — les diazoïques, 60; — les alcools, 61; — les aldéhydes, les cétones, les acides cétoniques, 63; — les phénols, les acides carboxyliques et sulfoniques, 63. — *Transformations :* en alcools, 20; — en acides sulfoniques, 87; — en dérivés nitrés, 71; — en combinaisons non saturées, 96; — en éthers azoteux et azotique, 73; — en dérivés amidés, 76; — en combinaisons renfermant du soufre, 83; — en dérivés de l'ammonium, 141; — en éthers, 142; — en éthers vrais, 144; — en combinaisons sulfurées, 150; — en amines secondaires et tertiaires, 152; — en acides amidés substitués, 152; — en nitriles, 191; — en isonitriles, 192. — *Condensations:* avec les hydrocarbures, 185; — les phénols, 187; — les amines tertiaires 188; — les combinaisons organo-métalliques, 194. — Synthèses des acides, 195.
HYDRAMIDES. — Isomérisation, 207.

HYDRATES d'ammonium, 24, 112. — de carbone. — Déposition, 132.
HYDRAZINES. — *Préparations :* avec les diazoïques, 45; — les nitrosamines, 45. — Oxydation, 12. — Réduction, 48. — substituées, 161. — Transformation en tétrazoïques, 165. — Condensation, 161.
HYDRAZOÏQUES. — *Préparations:* avec les dérivés nitrés, 166; — les composés azoxy, 42; — les azoïques, 44. — Oxydation, 11. — Réduction, 48, 166. — Isomérisation avec les diamines, 206.
HYDROCARBURES, 94, 98, 152. — *Préparations :* avec les acides, 32, 108; — les cétones, les alcools et les éthers des alcools, 35, 36, 37; — les amines, 39; — les diazoïques, 40. — *Synthèses:* avec les aldéhydes, 180; — les alcools, 182; — les dérivés halogénés 186; — les dérivés iodés, 194; — par l'oxydation, 197; — par l'électrolyse, 200. — *Transformations :* en dérivés sulfoniques, 85; — en acides carboxyliques, 168; — en sulfones, 151; — en cétones, 188. — Oxydation, 2, 18. — Iodu ration, 55. — Nitration, 68. — *Condensations :* avec les acides, 182; — les dérivés de substitution chlorés des acides, 187; — les chlorures d'acides, 188.
— NON SATURÉS. — *Transformations:* en hydrocarbures saturés, 43; — — en aldéhydes et cétones, 120. — Oxydation, 15. — Isomérisation, 202, 203.
HYDROGÉNÉS (Composés) de la série aromatique, 11, 19.
HYDROPYRIDINIQUES (Dérivés), 183. — Oxydation, 11.

I

IMIDES. — *Préparations :* avec les acides amidés, 101, 156; — les diamides, 105. — Transformation en acides amidés, 123. — Réduction, 33. — Dérivés métalliques, 91.
IMIDÉES (Combinaisons). Transformation en nitrosamines, 66.
IMINES. — Préparation par les diamines, 105.
IODÉS (Dérivés). Fixation de I sur les composés non saturés, 119; — de HI, 120. — *Transformations :* en alcools, 20; — en hydrocarbures non saturés, 97, 152; — en dérivés chlorés, 57; — en dérivés fluorés, 59. — Synthèse des hydrocarbures, 194.
ISONITRILES, 192. — Transformation en formiamides substituées, 123. — Décomposition avec fixation de H^2O, 132. — Isomérisation avec les nitriles, 205.
ISONITROSO-CÉTONES, 74.
ISONITROSÉS (Composés), 71. — Réduction, 45. — Transformation en acides cétoniques, 28. — Décomposition, 28.
ISOCYANIQUES (Éthers). — *Préparations:* avec les urées subtituées, 113, 153; — les cyanates, 154. — *Transformations:* en sulfocyanates, 83; — en urées subtituées, 125. — Décomposition avec fixation d'eau, 132. — *Combinaisons:* avec les alcools, 137; — les amines, amides et diamines, 137.

L

LACTONES. — *Préparations :* avec les acides cétoniques, 35; — les γ-oxy-acides, 99. — Réduction, 35.

M

MERCAPTANS. — *Préparations :* avec les acides sulfinés, 41; — les dérivés chlorés, 84. — *Transformations:* en thio-éthers amidés, 138; — en combinaisons sulfurées, 150; — en combinaisons disulfurées, 157. — Condensation avec les aldéhydes et les cétones, 151. — Combinaison avec les sulfocyanates, 138. — Oxydation, 116.
MÉTALLIQUES (Dérivés) : — des alcools et des phénols, 90; — des acides carboxyliques (sels), 90; — des acides carboxyl-cétoniques, 91; — des dérivés nitrés, 91, 163; — des dérivés imidés, 91.

N

NITRÉS (Dérivés), 27, 67. — *Transformations :* en dérivés amidés, 46, 47; — en azoxy, 165; — en azoïques, 165. — Chloruration et bromuration, 54. — Oxydation, 4, 5, 23.
NITRILES. — *Préparations :* avec les amines, 11; — les aldéhydes et les cétones, 80; — les amides, 102;

les aldoximes, 103 ; — les dérivés chlorés, 191 ; — les acides sulfoniques, 191 ; — par l'isomérisation des isonitriles, 205. — *Transformations:* en éthers d'acides, 28; — en amines secondaires, 43 ; — en dérivés sulfoniques, 87 ; — en amides, 122 ; — en thio-amides, 124 ; — en amidines, 125; — en amidoximes, 125 ; — en amido et imidothioéthers, 138. — Polymérisation, 281.
— des acides amidocarboxyliques, 183.
— des acides cétoniques, 192.
NITROCARBOXYLIQUES — (Acides). Réduction, 47. — Décomposition, 109.
NITROLIQUES (Acides), 75.
NITRONITRILES. — Réduction, 47.
NITROSAMINES. — *Préparations :* avec les dérivés imidés, 66 ; — les azotites des amines secondaires, 103. — *Transformations:* en amines, 39 ;— en hydrazines secondaires, 45.
NITROSANILIDES, 67. — Réduction, 45.
NITROSÉS (Composés), 65. — Transformation en amines, 45.

O

ORGANO-MÉTALLIQUES (Dérivés), 91. — *Transformations:* en acides carboxyliques, 168 ; — en alcools secondaires et tertiaires, 174. — Condensation avec les dérivés halogénés, 193. — *Réactions :* avec les aldéhydes, 172 ; — les cétones, 173; — les chlorures d'acides, 174, 193 ; — les éthers formiques et acétiques, 173. — Oxydation, 173.
ORTHO-ÉTHERS, 144, 149.
OXAMIDINES. (Voir AMIDOXIMES.)
OXIMES. — Réduction en amines, 44.
OXY-ACIDES, 6, 26. — *Préparations:* avec les acides cétoniques, 35 ; — les acides de la série acrylique, 121; — l'éther oxalique, 175 ; — les phénols, 169. — *Transformations:* en lactones, 100; — en acides bromés, 64; — en chlorures d'acides, 64 ; — en couleurs azoïques, 140. — Enlèvement d'eau, 98, 99. — Oxydation, 15. — Réduction, 35. — Ioduration, 54. — Action de $PhCl^3$, 64. — Décomposition, 129. — Condensation par oxydation, 197.
OXY-ALDÉHYDES. — *Préparations:* par l'intermédiaire des diazoïques, 26 ; — par les phénols, 167 ; — par condensation, 171. — Condensation par oxydation, 197.
OXY-AZOÏQUES (Dérivés), 161. — Préparation par l'isomérisation des azoxy, 205.
OXYCÉTONES, 23, 171.
OXYDES des composés organo-métalliques, 117.
— (anhydrides), 99, 100. — Fixation d'eau, 121. — Transformation en éthers de glycols, 135. — Isomérisation avec les aldéhydes et les cétones, 203.
OXY-NITRILES. (Voir CYANHYDRINES DE DIHYDRATES.)
OXY-PHÉNOLS, 26.

P

PERBROMURES des dérivés azoïques, 61.
PHÉNATES, 90. — *Transformations :* en éthers, 143 ; — en acides carboxyliques, 169.
PHÉNAZINES, 154.
PHÉNOLS. — *Préparations :* avec les dérivés amidés, 26 ; — les dérivés sulfoniques, 24 ; — les quinones, 34 ; — les oxacides, 110. — *Transformations:* en amines, 79, 154 ; — en couleurs azoïques, 140 ; — en oxacides, 169 ; — en aldéhydes, 167; — en acides sulfoniques, 87 ; — en phtaléines, 181; — en cétones, 183. — *Condensations :* par l'oxydation, 197 ; — avec les dérivés halogénés, 187, 188. — *Réactions:* avec Ph^2S^2, 83 ; — avec les diazoïques, 164. — Ioduration, 54 ; — Nitration, 69.
PHÉNOLS ACIDES. — Nitration, 69. (Voir OXACIDES.)
PHÉNYLHYDRAZIDES, 161 — Isomérisation avec les pyrazolines, 205.
PHÉNYLHYDRAZINES. (Voir HYDRAZINES.)
PHTALÉINES, 84, 179. — Réduction, 36.
PINACONES. — Isomérisation, 204.
POLYMÈRES des nitriles, 200.
PYRAZOLINES. — *Préparations:* par les pyrazols, 44 ; — par l'isomérisation des phénylhydrazines, 205.
PYRAZOLS, 161. — Transformation en pyrazolines et diamines, 44.
PYRIDIQUES (Dérivés). — *Préparations :* par les aldéhydes ammoniaque, 104 ; — les dérivés hydropyridiques, 11 ; — avec la pyridine, 206.
PYRIDONE (Dérivés du), 82.
PYRIMIDINIQUES (Dérivés), 201.
PYRONES, 82.

S

SULFINIQUES (Acides), 124. — *Transformations :* en mercaptans, 41 ; — en bromures d'acides sulfoniques, 56 ; — en sulfones, 151.
SULFOCYANATES. — *Préparations :* avec les isocyanates, 83 ; — les acides dithio-carbamiques, 106 ; — les thio-urées, 113, 125. — Combinaison avec les alcools et les mercaptans, 138.
SULFONES, 86. — *Préparations :* avec les sulfures, 116, 151 ; — les acides sulfoniques, 151 ; — les acides sulfiniques, 151.
SULFONIQUES (Acides). — *Préparations :* avec les chlorures d'acides, 24 ; — les amides, 28 ; — les hydrocarbures, 85 ; — les nitriles, 191 ; — les combinaisons amidées, 86 ; — les acides carboxyliques, 87 ; — les dérivés pyridiques, 87 ; — les alcools, 87. — *Transformations :* en sulfones, 151 ; — en nitriles, 191 ; — en acides carboxyliques, 196. — Enlèvement d'anhydride sulfurique, 106.
— (Combinaisons). — Préparation avec les aldéhydes, les anhydrides (oxydes) et les combinaisons non saturées, 124. — Nitration, 68.
— (Phénols), 86.
SULFOVINATES. — Action avec les cyanures métalliques, 191.
SULFURÉES (Combinaisons). — *Préparations :* avec les mercaptides, 150 ; — les dérivés chlorés, 150 ; — par condensation, 151. — Oxydation, 117. — Combinaisons avec les bromures et les iodures, 141, 142. — Combinaisons sulfurées qui dérivent des dihydrates, 151.

T

TÉTRAZOÏQUES, 165.
THIO-ALDÉHYDES, 83.
THIO-AMIDES, 82, 83.
THIO-ACIDES, 83. — Transformation en combinaisons renfermant deux atomes de soufre, 141.
THIO-CÉTONES, 83.
THIO-DÉRIVÉS, 83. — Transformation en dérivés oxygénés, 31. — Réaction avec les amines, 159. — *Remplacement du soufre :* par l'oxygène, 31 ; — l'hydrogène, 41 ; — AzH, 82.
THIO-URÉES. — *Préparations :* avec les acides dithio-carbamiques, 106 ; — les nitriles, 124 ; — les sulfocyanates, 125 ; — par l'isomérisation des sels des amines, 204. — *Transformations :* en guanidines, 82 ; — en sulfocyanates, 113. — Enlèvement de H^2S, 105.
— SUBSTITUÉES. — Préparation, 159.
TRIHYDRATES, 97.

U

URÉES SUBSTITUÉES. — *Préparations :* avec les éthers isocyaniques, 125, 137, 160 ; — les amines primaires et secondaires, 153 ; — par isomérisation, 204. — Transformation en éthers isocyaniques, 153. — Décomposition, 113.
URÉTHANES, 137.

Paris. — Soc. d'Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 138.11.90.

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Chem 478.91
Methodes de transformation des com
Cabot Science 002405013
3 2044 092 016 765